BAND 24 1. Heft

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redaktion:

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH** †, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, W. F. EHRET, English Editors

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **S. Augusti**-Napoli, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **H. Fritz**-Wien, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **Gh. Ghimicescu**-Oradea, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **A. Kiss**-Szeged, **G. Klein**-Heidelberg, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Matthews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santjago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **F. Pavelka**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna. **D. Prianischnikow**-Moskau. **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich-Sas**-Madrid, **E. Reichel**-Leoben, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Giessen, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **G. Semerano**-Padova, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **C. Tiedcke**-New York, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **L. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1938

Printed in Austria

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

BAND 24 1938

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redaktion:

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH** †, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, W. F. EHRET, English Editors

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **S. Augusti**-Napoli, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Eegriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **H. Fritz**-Wien, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **Gh. Ghimicescu**-Oradea, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **A. Kiss**-Szeged, **G. Klein**-Heidelberg, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljarofi**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Matthews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santjago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **F. Pavelka**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna, **D. Prianischnikow**-Moskau, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich-Sas**-Madrid, **E. Reichel**-Leoben, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Rufi**-Breslau, **K. Scharrer**-Giessen, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **G. Semerano**-Padova, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **C. Tiedcke**-New York, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **L. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 26 Abbildungen im Text, 5 Tafeln
und zahlreichen Tabellen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1938

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung vorbehalten.
Printed in Germany.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

ABRAHAMCZIK, E. und F. BLÜMEL: Erfahrungen im mikroanalytischen Praktikum 268

BEET, A. E. and R. BELCHER: An Improved Micro-Kjeldahl Method for the Determination of Nitrogen in Coals 145

BELCHER, R., siehe BEET, A. E. and R. BELCHER.

BENEDETTI-PICHLER, A. A. and J. R. RACHELE: Qualitative Separations on a Micro Scale. V. Separation and Detection of Osmium and Ruthenium 16

BLÜMEL, F., siehe ABRAHAMCZIK, E. und F. BLÜMEL.

BRENNER, M. W., siehe NIEDERL, J. B. and M. W. BRENNER.

CIMERMAN, CH. et P. WENGER: Étude microanalytique du Zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine. I. 148

CIMERMAN, CH. et P. WENGER: Étude microanalytique du Zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine. II. Micro-dosages volumétriques du Zinc (en milieu acétique et en milieu alcalin) 153

CIMERMAN, CH et P. WENGER: Étude microanalytique du Zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine. III Micro-separations 162

DUBSKÝ, J. V. und V. ŠINDELAŘ: Mikrobestimmung der Rhodanessigsäure 264

ERSPAMER, V., siehe VIALLI, M. e V. ERSPAMER.

FRITZ, H.: Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. 4. Mitteilung . . . . . , 22

FRITZ, H.: Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. 5. Mitteilung . . . . . , 171

FUNCK, E.: Über das Vorkommen und den Nachweis eines Saponins in *Melilotus albus* 262

HYNES, W. A., siehe YANOWSKY, L. K. and W. A. HYNES.

KISSER, K. und J. LOHWAG: Kritische Betrachtungen über die von G. FRIESEN empfohlene Holzreaktion 179

Seite

KOFLER, L. und E. LINDPAINTNER: Mikroskopische Untersuchungen an polymorphen Substanzen. I. Benzil, 8-Oxychinolin und Benzidin . . 43

LINDPAINTNER, E., siehe KOFLER, L. und E. LINDPAINTNER.

LOHWAG, H.: Eiweißkristalle in den Gefäßen des Hausschwammes . . 4

LOHWAG, K., siehe KISSER, J. und K. LOHWAG.

MACIĄG, A. und R. SCHOENTAL: Modifikation der Reaktion von Pauly, im Zusammenhang mit der mikrokolorimetrischen (photometrischen) Bestimmung der Imidazolkörper (Histamin) 243

MACIĄG, A. und R. SCHOENTAL: Eine Modifikation der GERNGROSS-VOSS-HERFELD'schen Reaktion, welche die quantitative, photometrische Mikrobestimmung von Tyrosin, Tyramin und anderer para-substituierter Phenole ermöglicht 250

MAYER, F. X.: Quantitative Bestimmung von Benzol in Blut und Organteilen auf spektralanalytischem Wege 29

NIEDERL, J. B. and M. W. BRENNER: A Micro Method for the Identification and Estimation of Ethylene in Ripening Fruits 134

NIEDERL, J. B., siehe SCHMITT, R. B. and J. B. NIEDERL.

RACHELE, J. R., siehe BENEDETTI-PICHLER, A. A. and J. R. RACHELE.

SARTORI, L., siehe SEMERANO. G. e L. SARTORI.

SCHMITT, R. P., and J. B. NIEDERL: A Micro Titrimetric Dry Combustion Method for Carbon 59

SCHOENTAL, R.: Eine neue spezifische Mikro-Reaktion auf Palladium . 20

SCHOENTAL, R., siehe auch MACIĄG, A. und R. SCHOENTAL.

SEMERANO, G.: La Ricerca e il Dosamento dell' Acido Fumarico in Presenza degli Acidi Maleico, Itaconico, Citraconico, Cis- e Trans-Aconitico 10

SEMERANO, G. e L. SARTORI: L'Analisi Polarografica delle Miscele degli Acidi Cis- e Trans-Aconitico 130

ŠINDELAŘ, V., siehe DUBSKÝ, J. V. und V. ŠINDELAŘ.

VIALLI, M. e. V. ERSPAMER: Ricerche istochimiche sulla ghiandola salivare posteriore di „Octopus vulgaris" 253

WENGER, P., siehe CIMERMAN, CH. et P. WENGER.

YAGODA, H.: Semiquantitative Tüpfelproben durch Begrenzung der Reaktionsfläche 117

YANOWSKY, L. K. and W. A. HYNES: Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. IV. Chloropentamminocobaltic Chloride. (Purpureocobaltic Chloride) . . . 1

Seite

B. SAMMELREFERATE.

FREHDEN, O., siehe TELLMANN, E. und O. FREHDEN.

STERNBERG, H.: Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes 65

TELLMANN, E. und O. FREHDEN: Biogene Elemente in der Milch . . . 192

C. NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DES MIKROCHEMISCHEN APPARATEWESENS.

ERDÖS, J.: Destillier-Kolben mit Kühler für kleine Substanzmengen.

D. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS etc.

Bericht über das mikrochemische Symposium in Richmond, Va. 96

Microchemical Section, American Chemical Society, Dallas, Texas, April 18—22, 1938 217

Microchemical Sub-group, Philadelphia Section, of the American chemical Society 280

E. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN . 101, 220, 282

F. BÜCHERSCHAU 109, 229, 291

G. VARIA 115, 238, 296

BEIHEFT: Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten 1938. I. Teil.

Seite

Thioharnstoffreaktion (auf Wismut und Antimon) 22
Tüpfelproben, semiquantitative Ausführung (begrenzte Reaktionsfläche) 117
Tyramin, kolorimetrische Bestimmung 243
Tyramin, quantitativ-photometrische Bestimmung 250
Tyrosin, kolorimetrische Bestimmung 243
Tyrosin, quantitativ-photometrische Bestimmung 250

Vakuumdestillation mit kleinen Substanzmengen 278
Verbrennungsrohr, Verschluß . 268
Verholzung, kritische Betrachtung der Nachweisreaktionen 179

Wägen, Erfahrungen aus dem mikroanalytischen Praktikum 268
Wasserstoffbestimmung, Sammelreferat 65
Wismut, Nachweis neben Antimon 22
Xanthat-ion, Reaktion mit Chloropentamminocobaltic Chlorid 1

Zink, gravimetrische Bestimmung mit o-Oxychinolin 148
Zink, maßanalytische Bestimmung 153
Zink, mikrochemische Trennung von anderen Elementen . . 162

ORIGINALABHANDLUNGEN.

STUDIES ON THE APPLICATION OF SALTS OF COMPLEX CATIONS TO THE MICROSCOPIC DETECTION OF ANIONS. IV. CHLOROPENTAMMINOCOBALTIC CHLORIDE (PURPUREOCOBALTIC CHLORIDE).

By

Leo K. Yanowski and Walter A. Hynes.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

(Eingelangt am 16. Dezember 1937.)

As mentioned in our second paper [1], the purpureocobaltic chloride, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, was chosen as the first of the mono-substituted cobaltammines. The compound has been known and studied since 1851, GIBBS and GENTH [2] and JOERGENSEN [3], particularly, reporting on crystalline precipitates with several salts.

Experimental Part.

The method of BILTZ, HALL and BLANCHARD [4], was modified somewhat in preparing the reagent[5]. A saturated aqueous solution, approximately 0.006 M, was used in carrying out the tests. For purposes of comparison, a drop of the reagent solution was evaporated on the slide, forming octahedra as shown in Fig. 1.

The sample substances and technique were the same as those employed previously, and crystal formations of reaction products

[1] L. K. YANOWSKI and W. A. HYNES, Mikrochemie **23**, 143 (1937).

[2] A. W. GIBBS and F. A. GENTH, Researches on Ammoniacal Cobalt Bases, Smithsonian Institute, (Washington, D. C., 1856).

[3] S. M. JOERGENSEN, Journ. prakt. Chem., (2), **19**, 68 (1879); (2), **23**, 260 (1881); Ztschr. anorgan. Chem., **19**, 79 (1899); Ztschr. Kristallogr., **11**, 397 (1886).

[4] Laboratory Methods of Inorganic Chemistry, 2nd Ed., p. 173, Wiley, (New York, 1928).

[5] We are indebted to Mr. M. SHILLER for the preparation of this substance.

were checked against those of the test substances and the reagent alone. Only those forms which were characteristically different from the crystals of the reagent and the test substance were considered.

Oxalate ion:— A solution containing 1% of the anion, (15.2 mg. of $Na_2C_2O_4$/ml.), reacted to furnish fern-like clusters appearing at the edge of the drop (Fig. 2). L. I:— 0.2 mg. of $C_2O_4^{--}$.

Sulfosalicylate ion:— A solution containing approximately 1% of the anion, (10 mg. of $H_2C_7H_4O_6S$/ml.), formed rapidly growing straw-like rods in 5 minutes (Fig. 3). L. I.:— 0.2 mg. of $C_7H_4O_6S^{--}$.

Xanthate ion:— An approximately 1% solution of the anion, (17.4 mg. of $KS_2COC_2H_5$/ml.), formed spears at the edge of the drop in 6 minutes (Fig. 4). L. I.:— 0.2 mg. of $COS_2C_2H_5^-$.

Chromate ion:— An approximately 1% solution of the anion, (16.7 mg. of K_2CrO_4/ml.), produced crystals in 5 minutes. With a 0.1% solution of chromate ion relatively few crystals appeared in 12 minutes (Fig. 5). L. I.:— 20 γ of CrO_4^{--}.

Bromate ion:— A 1% solution of the anion, (13.1 mg. of $KBrO_3$/ml.), reacted to form bushy clusters of pointed rods after 8 minutes. With $NaBrO_3$, the same formations occur, but after a longer time interval (Fig. 6). L. I.:— 0.2 mg. of BrO_3^-.

Ferricyanide ion:— A 0.5% solution of the anion, (6.75 mg. of $K_3Fe(CN)_6$/ml.), gave chisel-ended rods in 6 minutes (Fig. 7). L. I.:— 0.1 mg. of $Fe(CN)_6^{---}$.

Fluosilicate ion:— A saturated solution of Na_2SiF_6, approximately 0.05% of anion, furnished short square-ended rods in 2 minutes (Fig. 8). At greater dilutions the results are unsatisfactory because crystallization exceeds the time limit. L. I.:— 10 γ SiF_6^{--}.

Non-characteristic crystal formations were obtained with silicotungstic acid and with alkali salts of azide, bicarbonate, biniodate, carbonate, iodate, iodide, metaphosphate, tellurite and tungstate ions.

Turbidities of varying densities which did not become crystalline even on exceeding the 10 minute time limit, were formed by benzoic, phosphomolybdic and phosphotungstic acids, dipicryl-

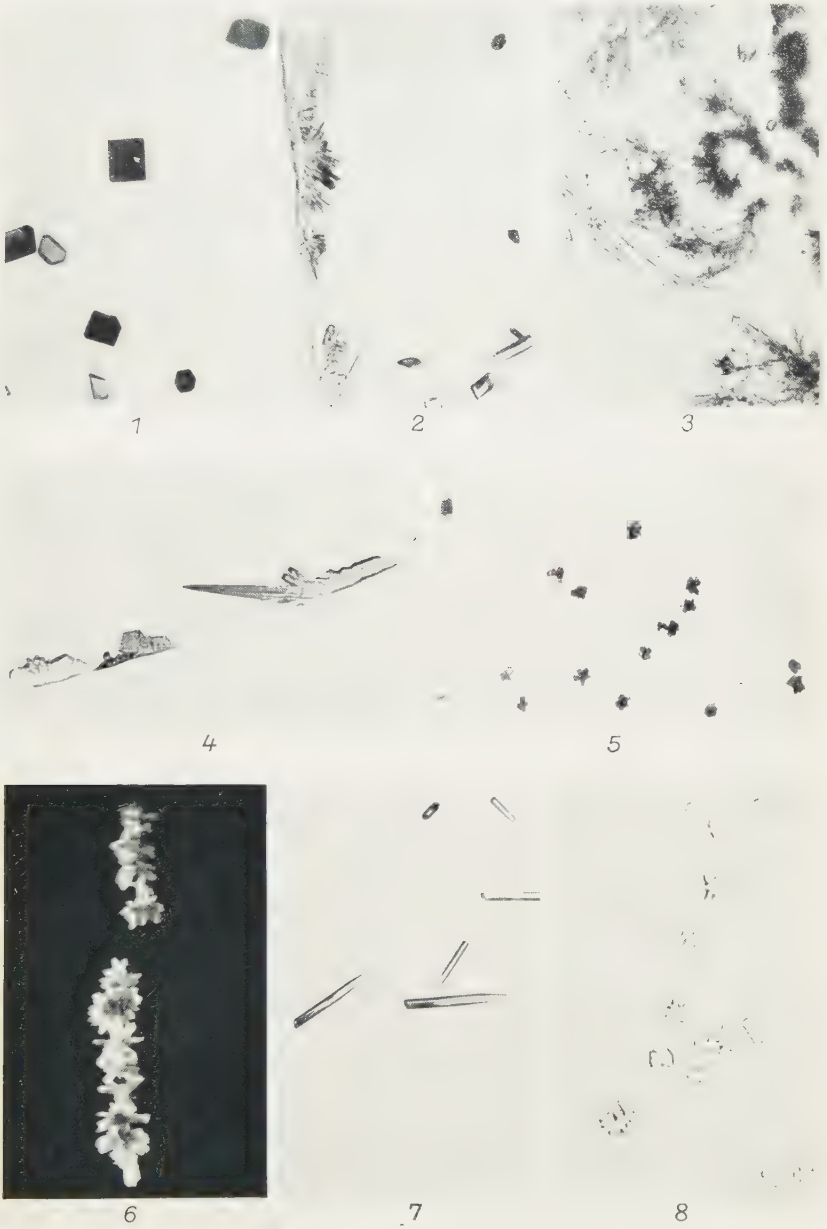


Plate I.

Tests with Monochloropentamminocobaltic Chloride Reagent. 1. Reagent alone, 200x; 2. Oxalate, 200x; 3. Sulfosalicylate, 200x; 4. Xanthate, 120x; 5. Chromate, 200x; 6. Bromate, 200x; 7. Ferricyanide, 200x; 8. Fluosilicate, 200x.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

amine, and the alkali salts of cobaltinitrite, cyanide, ferrocyanide, metavanadate, molybdate, nitroprusside, orthoarsenite, orthovanadate, paratungstate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyrophosphate, silicate, sulfite or tellurate ions.

No reactions were obtained with boric, citric, formic, malic, malonic, naphthionic, oxalic, salicylic, succinic, sulfanilic, tartaric or uric acids, or with alkali salts of acetate, benzoate, bifluoride, bisulfate, bisulfite, borotartrate, bromide, chlorate, citrate, dichromate, dithionate, fluoride, formate, hypophosphite, metaborate, nitrate, nitrite, orthoarsenate, secondary orthophosphate, permanganate, persulfate, pyroantimonate, salicylate, selenate, selenite, succinate, sulfate, tartrate, tetraborate, thiocyanate and thiosulfate ions.

We recommend the purpureocobaltammine chloride for the identification of chromate, ferricyanide and sulfosalicylate ions, and also for differentiation between chromate and dichromate ions.

Summary.

Characteristic crystalline reaction products are obtained when monochloropentamminocobaltic chloride reacts with bromate, chromate, ferricyanide, fluosilicate, oxalate, sulfosalicylate and xanthate ions. Of the reaction products formed, we recommend those with chromate, ferricyanide and sulfosalicylate ions for microscopic identification of the anions. We also recommend this reagent for differentiating between chromate and dichromate ions in solutions of relatively low concentrations.

Eiweisskristalle in den Gefässen des Hausschwammes.

Von

H. Lohwag.

(Eingelangt am 7. Januar 1938.)

Es ist seit langem bekannt, daß das spagatdicke Strangmycel des Hausschwammes (*Gyrophana lacrymans* [Wulf.] Pat.) große (bis ca. 50 μ breite) Gefäße enthält. Hartig (1885) schreibt von diesen Gefäßen, daß sie reich mit Protoplasma und Kristallen von oxalsaurem Kalk sowie einzelnen Öltropfen erfüllt sind und daß man berechtigt ist, sie als Gefäße zu bezeichnen, weil die übereinander stehenden, ursprünglich durch Querwände voneinander getrennten Zellen durch Resorption der Querwände in zusammenhängende Röhren verwandelt sind. Wie bei den echten Gefäßen findet man an den Grenzen der einzelnen Zellen Überreste der Querwände.

Falck (1912) unterscheidet: 1. Gefäßhyphen mit Querbalken, die meist exzentrisch quer durch das Lumen der Gefäße verlaufen, 2. Gefäßhyphen mit ringförmigen Verdickungsleisten, 3. Gefäße mit Wandverdickungen, 4. eingeschnürte Gefäße, 5. solche mit Scheidewänden, 6. Schlauchhyphen, prall mit Inhaltsstoffen angefüllt, 7. schwindende Gefäßhyphen. Während die meisten Typen nach der Wandbeschaffenheit oder der sich mit der Zeit entwickelnden Gestalt benannt sind, ist bei den Schlauchhyphen der Inhalt als besonders bemerkenswert hervorgehoben. Falck führt dann die Beschreibung weiter aus: In den Querschnittsbildern, wie auch im Längsschnitt, treffen wir die Gefäßhyphen in der Regel in inhaltsleerem Zustand an. Nur in verhältnismäßig geringer Zahl treten die gefäßhyphenartigen Schläuche hervor, die prall mit Inhalt angefüllt sind, aber trotz ihrer Kürze bei dem Zerzupfen ihren Inhalt nicht entleeren. In den Querschnitten ist ihre Membran kreisförmig ausgespannt und zeigt nicht die eingebogenen Konturen, die den großen, inhaltleeren Gefäßhyphen eigen sind. Den Inhalt der Schlauchhyphen finden wir immer in vollständig geronnenem Zustande vor, er tritt daher bei Verletzungen der Membran nicht mehr aus und findet sich oft in Abschnitten wie zerbrochen in den Schläuchen. Der Inhalt färbt sich mit Jod-Jod-Kalium intensiv gelbrot, mit Eisenchlorid nur schwach dunkel und zeigt im übrigen die Reaktionen der Eiweißsubstanzen. Abgesehen von ihrem Inhalt sind diese Elemente in ihrer Membran- und Größenbildung von den gewöhnlichen Gefäßhyphen nicht wesentlich unterschieden; sie tragen Balken und Ringe, sowie warzenförmige Membranverdickungen wie diese. Nur darin sind sie immer zu unterscheiden, daß sie

verhältnismäßig kurz und nach ihren beiden Enden hin bis zur Dicke der Stammhyphen allmählich verengt sind. Es handelt sich daher nicht eigentlich um Röhren, sondern um beiderseits geschlossene, kurze Schläuche (Eiweißschläuche), über deren Funktion und Bedeutung sich zunächst nichts Näheres angeben läßt.

Schon aus dieser Schilderung ergibt sich, daß die Schlauchhyphen eigentlich nichts anderes sind, als mit Inhalt gefüllte Gefäße der anderen Gruppen FALCK's. Mit dichtem, leicht färbbarem Inhalt versehene Hyphen von größerem Durchmesser sind schon seit mehr als 100 Jahren bei den verschiedensten Pilzen festgestellt und unter den Namen: Lebenssaftgefäße, Saftgefäße, Milchgefäße, Milchsaftgefäße, Milchsaft führende Zellen, veines jaunes, vaisseaux laticifères, réservoirs a suc propre, hyphes excrétrices, vaisseaux oléifères et vaisseaux laticifères, laticiferous vessels beschrieben. VAN BAMBEKE (1892) bezeichnet diese Gebilde mit hyphes vasculaires, Gefäßhyphen. Ich (vergl. 1936) und u. a. OEHM (1931) nennen sie Safthyphen. Bei den Lactaricen, die auffallend Milchsaft absondern, wurden sie natürlich zuerst festgestellt.

Die Safthyphen bilden aber kein eigenes Hyphensystem, sondern gehen zumeist aus Connectivhyphen hervor. „Auch diese Erscheinung (LOHWAG und PERINGER, 1937) ist verständlich, wenn wir die Connectivhyphen als Bildungshyphen ansehen. Da sich letztere ebenfalls leicht färben lassen, ist in manchen Stadien eine scharfe Unterscheidung nicht so leicht und sind daher im allgemeinen die Safthyphen nur im ausgewachsenen Zustand an dem krampfartigen Aussehen und der größeren Hyphenbreite rasch zu erkennen."

Ihr Inhalt besteht nach VAN BAMBEKE (1892) aus Farbstoffen, Harz, Fett, Eiweiß, Glykogen. Auch die Beobachtung, daß der Inhalt in Stücken, wie zerbrochen erscheint, ist schon von HARTIG (1878) bei *Polyporus Schweinitzii* (dort als *Pol. mollis* bezeichnet) beschrieben und abgebildet worden.

Bei der Untersuchung von über 200 Hausschwamm-Mycelien fiel mir nun auf, daß in manchen Gefäßteilen der Inhalt sehr dicht war, sich stark anfärbte und manchmal auch in Stücke zerbrochen erschien. In Verfolgung dieser dichten Strecken gelangte ich an Stellen, wo der Inhalt grobkörnig wurde, dann weiter die einzelnen Körner immer lockerer lagen und schließlich vollständig verschwanden, so daß sich das Gefäß in nichts von den zahlreich vorhandenen Gefäßen unterschied. Die Einzelkörner waren deutlich eckig und erschienen mithin kristallartig (s. Abb.). Da sich die Kristalle mit Safranin und Anilinblau sehr gut färbten, war es klar, daß es sich nicht um Kristalle, z. B. von oxalsaurem Kalk, handelte. Ich glaube auch nicht, daß sich die anfangs angeführte Angabe HARTIG's auf diese Gebilde bezog. Aber sicher ist, daß HARTIG an den Wandungen feine Körnchen von Kalkkristallen beobachtete. Ich sah in Hyphen in Tracheiden (die 10 Tage nach der Infektion

in Mikrotomschnitten untersucht wurden) genau dieselben kleinen Körnchen an den Wandungen. Diese leuchteten aber im polarisierten Licht nicht auf. Vom Inhalt der Gefäße schreibt Mez (1908): In diesen gefäßartigen Röhren sind die hauptsächlichsten Leitungsbahnen der Nahrung zu sehen; ihr Inhalt zeigt alle Reaktionen des Eiweiß. Andererseits sagt Falck, wie oben erwähnt,

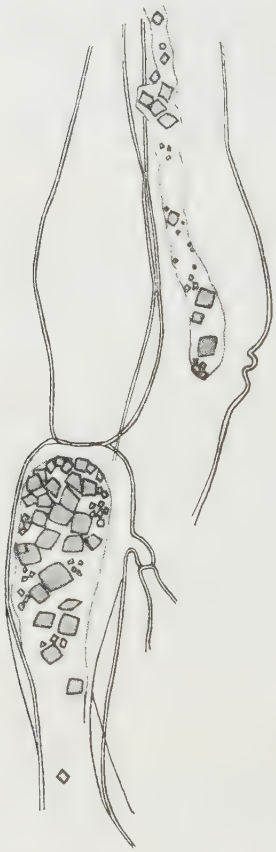


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Gefäße des Hausschwammes in Längsansicht. Im kontrahierten Protoplasmaschlauch reichlich Eiweißkristalle. Am unteren Gefäß ein schmales Verbindungsstück zu sehen. Vergr. 425×.

Abb. 2. Gefäß im Querschnitt mit Protoplasmaschlauch und darin zahlreiche winzige Eiweißkristalle und ein großer. (Gez. von L. Follner.) Vergr. ca. 800×.

dasselbe vom Inhalt der „Schlauchhyphen". Es wurden mithin mehrere Reaktionen durchgeführt. Mit Jod-Jod-Kali wurde der Inhalt der Gefäße bräunlichgelb, die Kristalle gelblich. Mit MILLON'schem Reagens werden die Kristalle in 1 Stunde leicht rötlich, in 2 Stunden deutlich ziegelrosa. Auch die dichten Massen, die in Stücke zerbrochen erscheinen, und auch ausgetretener Hypheninhalt färbten sich in gleicher Weise. Bei der Xanthoproteinreaktion werden die Kristalle und der Inhalt der Gefäße gelb. In 70%igem Alkohol aufbewahrte Mikrotomschnitte ergaben in Säure-Fuchsin sofort intensive Rotfärbung. In 2%iger Kalilauge werden die Kristalle zuerst rundlich und allmählich immer undeutlicher. Im polarisierten Licht zeigen die Kristalle keine Doppelbrechung. Es handelt sich also bei diesen Kristallen um Eiweißkristalle.

CONARD (1915) stellte in den breiten Hyphen der Rhizomorphen von *Secotium agaricoides* zahlreiche viereckige Kristalle fest, die sich stark färben. Daher vermutet er, daß sie aus Eiweiß bestehen und erwähnt, daß BAMBEKE (1902) solche bei *Lepiota meleagris* fand. Bei diesem Pilze erhielt BAMBEKE positive Eiweißreaktionen, während er (1902. a) bei 119 Arten der verschiedensten Gattungen der Basidiomyceten Kristalle von gleichem Aussehen feststellte, ohne Reaktionen ausführen zu können, da es sich um fertige Präparate handelte.

Über die Bedeutung der Safthyphen gehen die Meinungen weit auseinander. BAMBEKE (1892) meint mit Recht, daß sie eine wichtige Rolle bei der Verteilung der Nährstoffe spielen, aber auch noch andere Funktionen zu erfüllen haben. Er lehnt daher die Bezeichnung Ölgefäße (FAYOD, 1889) für einen Teil dieser Gebilde ab. Soweit sie Eiweiß führen, kann man sie auch nicht als Excrethyphen bezeichnen. Bei den Gefäßen des Hausschwammes handelt es sich um Speicherorgane, in denen große Mengen bereitgestellt und auch geleitet werden können. Der Hausschwamm ist durch seine Mycelstränge befähigt, meterweit über und durch Stein- und Ziegelmauern zu kriechen. Trifft er auf eine neue Holzquelle, so brechen aus den Mycelsträngen Büschel von feinen Hyphen hervor, die in das Holz eindringen und sich sofort darin verbreiten.

Das Wachstum dieser Stränge ist ein außerordentlich rasches. Bei optimaler Temperatur beträgt die Verlängerung 1 cm in 2 Tagen. Da sehr oft Fruchtkörper an weit von der Holzquelle entfernten Stellen über Ziegel gebildet werden und diese Fruchtkörper über 1 m Durchmesser erreichen können, so sind in kurzer Zeit große Mengen Baustoffe notwendig und wird daher deren Bereitstellung und rasche Leitung erforderlich. Beiden Aufgaben entsprechen die Gefäße: sie sind auffällig breite Röhren, deren Querwände auf große Strecken hin teilweise oder völlig resorbiert sind. Auch eine reichliche Speicherung von Baustoffen ist dadurch gewährleistet.

Mit dem großen Eiweißgehalt in manchen Gefäßteilen stimmt auch die Beobachtung von Gistl (1937) überein, daß durch Nitrate die Ausbreitung und Wachstumsgeschwindigkeit der Mycelien stark gefördert wird. Gistl untersuchte die Mycelien auch auf Gehalt an Teilungswuchsstoffen. Eine Zugabe von 1 cm^3 Hausschwammauszug steigerte die Ernte an Hefe um das 400fache. „Derartige Erhöhungen der Teilungsgeschwindigkeit," sagt Gistl, „wird mit keinem anderen Wuchsstoff, der aus Pflanzenauszügen hergestellt wird, erreicht". Damit haben wir eine Erklärung dafür, warum es dem Hausschwamm möglich ist, Wachstumsleistungen hervorzubringen, die den Beschauer immer wieder in Erstaunen setzen. Durch die auf den enormen Wuchsstoffgehalt gegründete Wachstumsenergie ist der Pilz imstande, weite Strecken, ohne auf Nahrungsquellen zu stoßen, zu durchwachsen . . . (Gistl). Für letztere Erscheinung ist jedoch Voraussetzung, daß große Mengen von Baumaterial gespeichert und zugeleitet werden können.

Zusammenfassung:

Der dichte Inhalt, der Teile der Gefäße des Hausschwamm-Mycels erfüllt und auch in einzelne Stücke zerbrochen erscheint, löst sich öfters an den Enden in Einzelkristalle von Eiweiß auf. Die Schlauchhyphen von Falck sind teils solche Gefäßstrecken, teils Hyphenäste, die mit Eiweiß erfüllt sind. Im letzteren Falle sind sie kürzere Gebilde, die beidendig an die schmäleren Stammhyphen angrenzen und daher schmäler werden. Solche Schlauchyphen werden daher Speicherorgane sein. Von hier werden die Baustoffe im

Bedarfsfall herausgenommen und durch die Gefäße rasch zu den wachsenden Punkten geführt werden.

Literatur.

Bambeke, Ch. van, 1892. Ondersvekingen over de vaathyphes der Eumyceten. 1. Vaathyphen der Agaricineen. Voorloopege Mededeeling, Bot. Jaarb. Dodonnaea, IV.

Bambeke, Ch. van, 1894. Hyphes vasculaires du mycelium des Autobasidiomycètes. Mém. Acad. Roy. Belg. Bd. 52.

Bambeke, Ch. van, 1902. Le mycelium de Lepiota melcagris. Mém. Acad. Roy. Belg. Bd. 54.

Bambeke, Ch. van, 1902, a. Sur la présence de cristalloides chez les Autobasidiomycètes. Acad. Roy. Belg. Bruxelles.

Conard, H. S., 1915. The structure and development of Secotium agaricoides. Mycologia VII.

Falck, R., 1912. Die Merulius-Fäule des Bauholzes. (6. Heft der Hausschwammforschungen v. A. Möller.)

Fayod, V., 1889. Prodrome d'une histoire naturelle des Agaricinées. Ann. des Sc. nat., série 7, IX.

Gistl, R., 1937. Zur Kenntnis des „Echten Hausschwammes". Nachrichten über die Schädlingsbekämpfung. Bd. 12. I. G. Farben.

Hartig, R., 1878. Die Zersetzungserscheinungen des Holzes der Nadelholzbäume und der Eiche.

Hartig, R., 1885. Der ächte Hausschwamm.

Lohwag, H. und Follner, L., 1936. Die Hymenophore von *Fistulina hepatica*. Annal. Mycol. Bd. 34.

Lohwag, H. und Peringer, M., 1937. Zur Anatomie der *Boletaceae*. Annal. Mycol. Bd. 35.

Mez, C., 1908. Der Hausschwamm und die übrigen holzzerstörenden Pilze der menschlichen Wohnungen.

Oehm, G., 1931. Die Saftleitung bei *Lentinus quamosus* (Schaeff.) Fr. und *L. squ. f. suffrutescens* Brot. Beitr. z. Kenntnis der Hymenomyceten, II. Archiv f. Protistenkunde, Bd. 73.

La Ricerca e il Dosamento dell'Acido Fumarico in Presenza degli Acidi Maleico, Itaconico, Citraconico, Cis- e Trans-Aconitico.

Di

Giovanni Semerano.

Istituto di Chimica Fisica della R. Università, Padova.

(Eingelangt am 10. Jänner 1938.)

L'acido aconitico ordinario si comporta in molte reazioni da trimero della molecola labile CH—COOH [1–3].

E' stata espressa perciò recentemente l'idea [4] che esso possa depolimerizzarsi per riscaldamento e trasformarsi nel dimero corrispondente, l'acido fumarico.

Era noto dalla letteratura che la decomposizione termica dell'acido aconitico ordinario, a seconda delle condizioni sperimentali, conduce all'anidro-acido [5], ad anidride itaconica [6. 7. 5] o ad anidride citraconica [5].

A contatto dell'acqua queste sostanze si trasformano negli acidi corrispondenti: cis-aconitico [8], itaconico [9], citraconico [6. 7]. Per provare che la reazione di depolimerizzazione:

2 acido aconitico → 3 acido fumarico,

avviene effettivamente, era necessario, perciò, saper rivelare, ed eventualmente dosare, l'acido fumarico in miscele che potevano contenere l'acido aconitico ordinario, ancora inalterato, e gli acidi itaconico, cis-aconitico e citraconico.

L'analogia del comportamento chimico di queste sostanze e le basse percentuali di acido fumarico formate non avrebbero permesso l'impiego di uno dei metodi proposti finora per la ricerca e il dosamento dell'acido fumarico e che si basano sulla debole solubilità in acqua e sul carattere non saturo di questa sostanza.

Si è pensato, invece, che un metodo microchimico, che si basasse sulla diversa tendenza dell'acido fumarico a venire saturato, avrebbe permesso la risoluzione del problema.

Ricordando che il metodo polarografico aveva fornito risultati soddisfacenti per la microanalisi qualitativa [9] e quantitativa [10]

delle miscele degli acidi fumarico e maleico, in base appunto alla differente tendenza dei due acidi ad essere idrogenati al catodo a goccia di mercurio, si è ricercato se, anche in questo caso, detto metodo potesse essere impiegato con successo.

Parte Sperimentale.

Il problema da risolvere si riduceva alla ricerca delle condizioni sperimentali più opportune perchè l'„onda“ [11] dell'acido fumarico risultasse ben evidente sui polarogrammi e fosse di altezza esattamente proporzionale alla concentrazione dell'acido fumarico nella soluzione, anche nel caso che questa contenesse un eccesso delle altre sostanze riducibili.

L'esperienze furono eseguite a 18° C., senza eliminare dalle soluzioni l'ossigeno atmosferico disciolto; la sensibilità del galvanometro fu ridotta a 1/500 della massima (10^{-7} amp./mm./m.). Il calcolo dei polarogrammi fu eseguito nel solito modo.

I prodotti impiegati erano dei più puri del commercio e furono ulteriormente purificati, fino a raggiungere un'esatta riproducibilità dei polarogrammi. L'acido cis-aconitico fu preparato secondo il procedimento di T. H. Easterfield e W. J. Sell [12], modificato da R. Anschütz e W. Bertram [4].

Come era stato già stabilito da L. Schwaer [9], e come si è potuto confermare, le curve di polarizzazione relative all'elettrolisi delle soluzioni di acido itaconico in HCl n. non mostrano alcuna onda di diffusione. Lo stesso fatto si è trovato impiegando le soluzioni di itaconato neutro di calcio in NH_4Cl n./2 e di itaconato neutro di litio in Li Cl n./10. Si osserva soltanto un leggero spostamento del potenziale di deposizione dell'idrogeno, rispettivamente dell'ammonio o del litio, verso valori più positivi.

L'acido itaconico non interferisce quindi per nulla nella ricerca e nel dosamento polarografico dell'acido fumarico, che, come è stato già descritto [13, 9, 14, 3, 10], si compiono facilmente impiegando una qualunque delle tre soluzioni suddette.

Da HCl n., l'acido fumarico si riduce a potenziali più positivi di quelli del cis- e trans-aconitico e del citraconico [9, 14, 3, 15]. La differenza non è però sufficente per la caratterizzazione e, quindi tanto meno, per il dosamento del primo in presenza di un eccesso degli altri tre.

Per le notevoli complicazioni che si presentano con soluzioni parzialmente neutralizzate [3, 15], non si poteva pensare a risolvere il problema neppure in questo modo.

In base all'esperienza acquisita nell'analisi della coppia fumarico-maleico, restava quindi da esaminare i risultati che si ottengono impiegando le soluzioni dei sali neutri di calcio in cloruro di ammonio e quelle dei sali neutri di litio in cloruro di litio.

Studiando il comportamento delle soluzioni di trans-aconitato neutro di calcio in NH_4Cl n./2 furono ottenuti i seguenti risultati.

Tabella I[a]

Esperienza No	Concentrazione del trans-aconitato di calcio (mole/litro)	Potenziale di riduzione (Volta) sec. SEMERANO	Intensità della corrente di diffusione (10^{-7} amp.)	
			osservata	calcolata per la soluzione 10^{-4} molare
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
1	$1.18.10^{-3}$	—	30.0	2.54
2	$2.03.10^{-3}$	—	51.0	2.51
3	$2.66.10^{-3}$	—	66.0	2.48
4	$3.16.10^{-3}$	—	80.5	2.55
5	$4.57.10^{-3}$	—1.568	120.0	2.63
6	$4.88.10^{-3}$	—	127.0	2.60
				media 2.55

Le curve presentano massimi dell'intensità di corrente, in corrispondenza alle onde di diffusione del trans-aconitato, simili a quelle che si osservano per le soluzioni di fumarato di calcio nello stesso solvente.

Con le soluzioni di trans-aconitato neutro di litio in Li Cl n./10 non si hanno onde di diffusione [3]; lo spostamento, verso valori più positivi del potenziale a cui s'inizia l'aumento dell'intensità di corrente è pero piuttosto notevole tanto che, se le quantità di acido fumarico e trans-aconitico non sono molto differenti tra loro o quella del secondo è notevolmente maggiore, non si ottiene l'onda di diffusione del fumarato e quindi non è possibile il dosamento.

La prova della presenza dell'acido fumarico risulta però sempre possibile da una misura del potenziale di riduzione [3].

Dal punto di vista polarografico, l'acido cis-aconitico si comporta di fronte al trans- come il maleico rispetto al fumarico [15].

Di conseguenza per la ricerca e il dosamento dell'acido fumarico nel cis-aconitico non si possono usare le soluzioni dei sali neutri di calcio in cloruro di ammonio, perchè l'onda del cis-aconitato precede quella del fumarato, ma possono, invece, essere impiegate liberamente le soluzioni dei sali neutri di litio in cloruro di litio.

Per l'acido citraconico sono stati ottenuti i risultati seguenti:

Tabella II[a]

Esperienza No	Concentrazione dell'acido citraconico (mole/litro)	Potenziale di riduzione (Volta)		Intensità della corrente di diffusione (10^{-7} amp.)	
		osservato	molare calcolato	osservata	calcolata per la soluzione 10^{-4} molare
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
7	$1.48.10^{-3}$	—0.570	—0.452	93.0	6.29
8	$1.97.10^{-3}$	—0.567	—0.453	125.0	6.34
9	$2.63.10^{-3}$	—0.565	—0.454	167.5	6.37
10	$3.50.10^{-3}$	—0.560	—0.453	223.5	6.39
11	$4.67.10^{-3}$	—0.557	—0.453	294.0	6.30
			media —0.453		media 6.34

Tabella III[a]

Esperienza No	Concentrazione del citraconato di calcio (mole/litro)	Potenziale di riduzione (Volta)	Intensità della corrente di diffusione (10^{-7} amp.)	
		osservato	osservata	calcolata per la soluzione 10^{-4} molare
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
12	$3.17.10^{-3}$	—1.406	146.0	4.61
13	$3.45.10^{-3}$	—1.403	158.0	4.58
14	$3.80.10^{-3}$	—1.401	177.5	4.67
15	$4.22.10^{-3}$	—1.399	192.5	4.56
16	$5.43.10^{-3}$	—1.395	254.5	4.68
				media 4.62

Da queste tabelle risulta che, da soluzioni acide e da quelle del sale neutro di calcio in cloruro di ammonio, il potenziale di riduzione dell'acido citraconico non è molto differente da quello del fumarico.

Con le soluzioni di citraconato neutro di litio in Li Cl n./10, si ottengono invece curve di polarizzazione che non presentano

onde di diffusione a potenziali più positivi di quello di deposizione del litio. Queste soluzioni possono servire perciò alla differenziazione degli acidi fumarico e citraconico.

Tenendo presente, infine, quanto si è trovato per la coppia fumarico-maleico, si può concludere che il metodo polarografico permette la ricerca dell'acido fumarico nelle miscele contenenti gli acidi: maleico, itaconico, citraconico, cis- e trans-aconitico.

L'elettrolisi deve essere eseguita impiegando le soluzioni dei sali neutri di litio in cloruro di litio.

Se la proporzione di acido fumarico non è molto piccola, o per lo meno se nella miscela non prevale notevolmente l'acido trans-aconitico, è anche possibile il dosamento del fumarico, con i ben noti limiti di sensibilità e di precisione del metodo che furono illustrati [10] a proposito dell'analisi delle miscele degli acidi fumarico e maleico.

Riassunto.

Il metodo polarografico permette la ricerca microchimica dell'acido fumarico in miscele contenenti gli acidi maleico, itaconico, citraconico, cis- e trans-aconitico.

Se la percentuale di acido fumarico non è molto piccola, specialmente nei riguardi dell'acido trans-aconitico, può esserne eseguito anche, con soddisfacente esattezza, il dosamento quantitativo.

Le soluzioni da sottoporre all'elettrolisi devono contenere i sali di litio di quegli acidi, cloruro di litio in eccesso ed essere esenti da altre sostanze riducibili a potenziali di poco inferiori a quello di deposizione del catione litio.

Zusammenfassung.

Der Nachweis und die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Malein-, Itakon-, Citrakon-, Cis- und Trans-Akonitsäure.

Auf Grund der Erfahrungen, die bei Bestimmungen von Fumar- und Maleinsäure nebeneinander mit Hilfe des Polarographen gemacht wurden, wird die polarographische Methode des Nachweises der Fumarsäure dahin erweitert, daß nunmehr auch die oben genannten Säuren anwesend sein dürfen.

Am besten hat sich die polarographische Untersuchung der Litium-Salze in einer n/10-Lösung von Litiumchlorid bewährt. Der Nachweis der Fumarsäure ist dann immer durch Messung des Reduktionspotentiales möglich. Auch die quantitative Bestimmung gelingt durch Messung der Stärke des Diffusionsstromes, wenn die Menge der Fumarsäure nicht gar zu klein ist; insbesondere darf die Menge der Trans-Akonitsäure mit der der Fumarsäure nicht von der gleichen Größe oder gar größer sein. Endlich dürfen solche reduzierende Substanzen nicht anwesend sein, deren Reduktionspotentiale nur wenig niedriger sind als das Abscheidungspotential des Litium-Kations.

Bibliografia.

[1] A. Miolati, Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali della R. Accademia d'Italia, VIII, 215 (1937).

[2] G. Semerano, ibid., 243.

[3] G. Semerano, ibid., 255.

[4] A. Miolati, Comunicazione privata.

[5] R. Anschütz e W. Bertram, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3967 (1904).

[6] Th. Swarts, Jber. Chem. **1873**, 579.

[7] A. Crasso, A. **34**, 59, 63.

[8] R. Malachowski e M. Maslowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2521 (1928).

[9] R. Anschütz, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1542 (1880).

[10] L. Schwaer, Chemické Listy, **26**, no. 20 (1932); Collection trav. chim. Tchécoslovaquie, VII, 326 (1935).

[11] G. Semerano e I. S. Rao, Mikrochemie **23**, 9 (1937).

[12] G. Semerano, Il Polarografo. Sua teoria e applicazioni. A. Draghi, Padova, 1933.

[13] T. H. Easterfield e W. J. Sell, J. chem. Soc. **61**, 1009 (1892).

[14] P. Herasymenko, Z. Elektrochem. **34**, 74 (1928).

[15] G. Semerano e G. Bettinelli, Gazz. chim. ital. **66**, 744 (1936).

[16] G. Semerano e L. Sartori, Gazz. chim. ital., in corso di stampa.

Qualitative Separations on a Micro Scale. V. Separation and Detection of Osmium and Ruthenium *

by

A. A. Benedetti-Pichler and Julian Richard Rachele.

Contribution from the Chemical Laboratories of Washington Square College, New York University, New York, N. Y.

(Eingelangt am 3. Jänner 1938.)

In their system of analysis for the rare elements [1] Noyes and Bray employ the volatility of the higher oxides of osmium and ruthenium to separate these elements conveniently from other elements after removal of selenium, arsenic and germanium as the volatile bromides.

A method for the microanalysis of the selenium group of Noyes and Bray has been described in a previous paper [2]. The distillation apparatus [3] used for the separation of the volatile bromides of this group is employed again for the isolation of the tetroxides of osmium and ruthenium. In general the scheme of separation follows that given by Noyes and Bray. A few changes in the relative volumes and in the concentrations of the reagents were introduced to conform with the manipulative technique of microchemistry. During distillation the solution in the distilling tube was never boiled, but was just allowed to evaporate at elevated temperatures as described in previous publications [2, 3]. In the estimation of ruthenium, the precipitation of the lower oxides with alcohol was abandoned in favor of the precipitation of the sulfide. In both the cases of osmium and ruthenium more suitable confirmatory tests were selected.

* Abstracted from a thesis to be submitted by J. R. Rachele to the faculty of the Graduate School of New York University in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.

[1] A. A. Noyes and W. C. Bray, A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, Macmillan 1927.

[2] A. A. Benedetti-Pichler and J. R. Rachele, Ind. Engin. Chem., An. Ed. **9**, 589 (1937).

[3] A. A. Benedetti-Pichler and J. R. Rachele, Mikrochemie **19**, 1 (1935).

Procedure[4].

Residue R 4 from the distillation of the bromides of Se, As and Ge + 10 to 20 cmm. H_2O + 5 cmm. 16-M HNO_3; slow distillation at 110 to 115° C.

- Distillate D 5 OsO_4, absorbed in 50% KOH solution + H_2S
  - Solution rejected.
  - Precipitate: black sulfide of osmium. + HCl + Br_2
    - Solution tested with hexamethylene tetramine
      - Yellow octahedra.
- Residue R 5 + $HClO_4$, distilled to 160° C.
  - Distillate D 5 a RuO_4, absorbed in 50% KOH solution + H_2S
    - Precipitate: brownish-black sulfide of ruthenium. + HCl + Br_2
      - Solution tested with CsCl
        - Tiny brownish octahedra.
    - Solution rejected.
  - Residue R 5 a contains the rest of the cations.

Isolation of Osmium. The solution in the distilling tube[3] is treated with 5 cmm. of 16-M HNO_3. The tube is placed in the aluminum block which is then slowly heated. A small droplet of 50% KOH solution is placed on the tip of the cold condenser which is then lowered into the space just above the

[4] Formulas of the compounds have been omitted intentionally because of uncertainties in composition. The numbers of distillates and residues coincide as far as possible with the corresponding paragraph numbers of the scheme of Noyes and Bray.

solution in the distilling tube. The distillation is carried out slowly until a temperature of 110 to 115° C. is reached. This temperature is maintained until a fresh droplet of the KOH solution is no longer colored yellow, indicating the complete removal of osmium from the residue. During the distillation, the droplet of condensate is often removed with a capillary pipet and replaced by a fresh droplet of 50% KOH solution. This is done not only to prevent the droplet from reaching such a size that it would fall off the condenser but also to insure that the absorbing droplet is always strongly alkaline. The distillate is collected in a micro centrifuge cone.

Estimation and Confirmation of Osmium. The strongly alkaline distillate D 5 is saturated with H_2S. The cone is then sealed with the use of a pressure cap [2] and placed on a steam bath for a few minutes. The cone and its contents are then centrifuged. If the supernatant liquid is not yet clear, the cone is placed for a minute on the vibrator of a buzzer [2] and then heated again until the sulfide precipitate coagulates completely. The estimation of the amount of osmium is made by comparing the volume of the sulfide with that of osmium sulfide obtained by precipitating a known quantity of osmium directly.

The centrifugate above the osmium sulfide is finally removed with a capillary siphon. The precipitate is washed several times with water saturated with H_2S; centrifugate and washings are rejected. The washed precipitate is then treated with 5 to 10 cmm. of 13-M HCl and a small droplet of Br_2. The cone is closed with the pressure cap and heated on the steam bath until all the osmium sulfide is dissolved. A small droplet of the resulting solution is placed on a microscope slide where the excess bromine evaporates rapidly from it. A tiny fragment of hexamethylene tetramine is added to the droplet. Almost immediately there is formed a fine crystalline precipitate which, when observed under the microscope with a magnification of approximately 250 ×, is seen to consist of bright yellow, well-shaped octahedra [5, 6].

---

[5] W. Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, Tafel 40, Leipzig 1934.

[6] W. F. Whitmore and H. Schneider, Mikrochemie **17**, 279 (1935).

Isolation of Ruthenium. The residue R 5, left in the distilling tube, is fairly concentrated with nitric acid. Add 5 to 10 cmm. of 72% $HClO_4$. The mixture is distilled and the distillate collected as in the distillation of the osmium teroxide. The temperature of the heating block is slowly raised to approximately 160 to 165° C. and then held there until a fresh droplet of the absorbing 50% KOH solution is no longer colored yellow.

Estimation and Confirmation of Ruthenium. The distillate D 5a, collected in a micro cone, is saturated with H_2S. Also the procedures of precipitation and estimation are carried out as with osmium. It was found, however, that the ruthenium sulfide is slightly more difficult to flocculate. For complete precipitation allow the solution to stand for 1 to 2 hours after it has been treated with H_2S and heated on the steam bath.

After estimation of the amount of ruthenium, the sulfide precipitate is washed with H_2S water and dissolved with 5 to 10 cmm. of 13-M HCl and a droplet of Br_2. The mixture is heated in the closed cone on the steam bath until solution is complete. A small droplet of the solution is transferred to a microscope slide and the excess bromine is allowed to evaporate from it. Then a tiny kernel of CsCl is added to the droplet. Immediately there is formed an extremely fine crystalline precipitate which, when examined under the microscope with a 250× magnification, appears as tiny, ill-formed, almost spherical, brownish octahedra [5, 6, 7].

Discussion of Experiments and Summary.

The scheme outlined above gave satisfactory results with solutions of known composition which contained the elements osmium and ruthenium in the extreme ratios

$$Os : Ru = 1 : 100 \text{ and } 100 : 1.$$

In all cases 5 μg. of the minor constituent were present in the mixture. The recovery of the elements was satisfactory for a semi-quantitative scheme of analysis.

---

[7] E. M. Chamot and C. W. Mason, Handbook of Chemical Microscopy, II, pp. 259 and 270, New York 1931.

The procedure was not actually tried on residue R 4 of any complex sample, but rather on mixtures of stock solutions containing osmium and ruthenium only. A solution of osmium tetroxide containing 1% of osmium (10 μg. Os/cmm.) was prepared by distilling metallic osmium with aqua regia and absorbing the volatile oxide in water. The solution was kept in a glass stoppered bottle. A solution of ruthenium trichloride containing 1% of ruthenium (10 μg. Ru/cmm.) was obtained by dissolving solid c. p. $RuCl_3$ in water.

In the confirmation of osmium, an effort was made to get the strongly birefringent, garnet red octahedra of K_2OsO_4 described by various authors[5, 6, 7]. All attempts to obtain these crystals with the distillates of the above procedure failed. Garnet red, apparently isotropic octahedra crystallized on slow evaporation of the acid solution of the osmium sulfide. Of course, separation of potassium osmate from a strongly acid solution can hardly be expected.

Of the color reactions for osmium the following were tried and found satisfactory as confirmatory tests in the scheme: (a) the red coloration with thiourea[8], and (b) the spot tests with benzidine hydrochloride and with potassium ferrocyanide[9]. These tests are especially satisfactory for amounts of osmium less than 5 μg.

Eine neue spezifische Mikro-Reaktion auf Palladium.

Von

R. Schoental.

Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Krakau.
Direktor: Prof. Dr. J. Olbrycht.

(Eingelangt am 17. Jänner 1938.)

Para-amido-aceto-phenon-Lösung gibt mit Palladiumsalzen in neutraler oder schwach saurer Lösung ein komplexes Salz, das sich binnen einiger Minuten zu einem gelblichen, voluminösen Niederschlage formt.

[8] L. A. Tschugaeff, Compt. rend. Acad. Sciences, **167**, 235 (1918).

[9] N. A. Tananaeff and A. N. Romanjuk, Ztschr. analyt. Chem. **108**, 30 (1937).

Das ausgefällte komplexe Salz ist in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform unlöslich. Starke Alkalien wirken zerstörend auf das Reagens und das komplexe Salz. Beim Erhitzen löst sich der Niederschlag teilweise, fällt aber beim Erkalten wieder aus.

Diese Reaktion ist spezifisch für Palladium und kann zur Trennung dieses Metalls von anderen Kationen, insbesondere der Platiniumgruppe: Pt, Ir, Os, Ru, Rh wie auch Au und Fe dienen. Nur Ceriumsalze können störend wirken und müssen vor dem Ausführen der Probe beseitigt werden.

Herstellung der Reagenslösung: 1 g Para-amido-aceto-phenon wird unter event. Erwärmen in 40 ccm des mit 2 ccm konz. Salzsäure angesäuerten Wassers gelöst und nach dem Erkalten bis 100 ccm. aufgefüllt.

Ausführung der Reaktion: Die auf Palladium zu prüfende Probe wird mit gleichem Volumen der Reagenslösung versetzt und einige Minuten geschüttelt. Es formt sich je nach der Konzentration des Palladiums eine Trübung oder ein gelblicher voluminöser Niederschlag. Die Trübung ist noch bei einer Konzentration von 5 γ $PdCl_2$/1 ccm wahrnehmbar, was einer Empfindlichkeit von $1:2.10^5$ entspricht.

Mit dieser Reaktion in ihrer mikroskopischen Ausführung (1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird mit einem Tropfen der Reagenslösung auf einem Objektträger versetzt und die Trübung oder amorpher Niederschlag mikroskopisch verfolgt), kann noch 0,75 γ $PdCl_2$ nachgewiesen werden.

Diese Reaktion kann auch zur quantitativen nephelometrischen Mikrobestimmung des Palladiums verwendet werden.

Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse.

4. Mitteilung.

Von

H. Fritz.

Aus dem mikrochemischen Laboratorium Zivilingenieur Dr. H. Fritz, Wien, IV.

(Eingelangt am 11. Februar 1938.)

Die praktische Anwendung der Elektro-Tüpfelanalyse, insbesonders für technische Zwecke, setzt nicht nur die genaue Kenntnis des anodischen Verhaltens der Metalle bei Verwendung verschiedener Elektrolyte, sondern auch eine eingehende Überprüfung geeignet erscheinender, bekannter Farbreaktionen auf Metalle hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für diese Analysenmethode voraus. Vor allem wird die Beeinflussung des Verlaufes an sich bekannter Farbreaktionen auf Metalle, welcher durch das Hinzutreten elektrochemischer Faktoren bei der höchst verschiedenartigen Zusammensetzung technischer Legierungen vielfach außerordentlich kompliziert wird, an Hand geeigneter praktischer Beispiele eingehend untersucht werden. Im Hinblick auf den vorwiegend praktischen Zweck werden die Untersuchungen nicht auf die einzelnen geschlossenen Gruppen des systematischen qualitativen Analysenganges erstreckt, sondern vielmehr unter Bedachtnahme auf die chemische Zusammensetzung technisch wichtiger Legierungsarten, wie z. B. Weißmetalle, Kupferlegierungen, Stähle usw. durchgeführt.

II a) Qualitative Elektro-Tüpfelanalyse mit ruhenden Elektroden unter Verwendung von Gleichstrom.

1. Die Thioharnstoff-Reaktion auf Wismut und Antimon.

Über diese Farbreaktion wurde in der Literatur[1] verschiedentlich berichtet. Insbesondere sei auf die Arbeit C. Mahrs, der den günstigen Einfluß geringer Mengen von Salpetersäure auf die Konstanthaltung des Farbtones der Wismutfärbung durch längere Zeit festgestellt hat, sowie vor allem auf die kürzlich in dieser

[1] G. Sensi und S. Seghezzo, Annali Chim. appl. **19**, 392 (1929), ref. Mikrochemie 8, 210 (1930); C. Mahr, Z. analyt. Chem. **94**, 161 (1933); J. V. Dubsky und Mitarbeiter, Mikrochemie **17**, 332 (1935).

Zeitschrift gebrachte Veröffentlichung J. V. Dubský's hingewiesen, der eingehende Untersuchungen durchgeführt und die Erfassungsgrenze der Wismutreaktion zu 1 γ bestimmt hat. J. V. Dubský und Mitarbeiter erwähnen auch, daß die Farbreaktion des Antimons mit Thioharnstoff bedeutend weniger empfindlich ist als jene des Wismuts, sodaß unter Umständen der Nachweis dieser beiden Metalle nebeneinander gelingen kann. Auf die Möglichkeit einer Maskierung der Antimonreaktion mittels Kaliumfluorid machte C. Mahr in der zitierten Arbeit aufmerksam.

Die Thioharnstoff-Reaktion wurde einer eingehenden Prüfung auf ihre Verwendbarkeit in der Elektro-Tüpfelanalyse unterzogen, über die im Nachstehenden berichtet wird.

Nach den Literaturangaben war es naheliegend, zunächst in salpetersauren Lösungen zu arbeiten. Es wurde daher der Tüpfelstreifen mit gesättigter Thioharnstofflösung imprägniert, auf den feuchten Streifen ein Tröpfchen 20%iger Salpetersäure aufgebracht und mit 4 Volt, bei Verwendung von Aluminium als Kathode, verschieden lang elektrolysiert. Als Anode wurde reinstes Wismut bezw. Antimon von Kahlbaum verwendet. Es kann bestätigt werden, daß die Empfindlichkeit der Wismutreaktion außerordentlich hoch ist, ein bloß flüchtiges Berühren des mit salpetersaurer Harnstofflösung imprägnierten Papieres ohne Einschaltung von Strom genügt, um Gelbfärbung hervorzurufen. Bei Antimon ist dies nicht der Fall. Hier bedarf es zumindest einer Stromeinwirkung von 10 Sekunden, um ganz schwache Gelbfärbung des Papiers zu erzielen. Gleichwohl kann das Arbeiten mit salpetersaurer Thioharnstofflösung für technische Untersuchungen bei gleichzeitigem Vorhandensein von Wismut und Antimon nicht empfohlen werden, da bei unbekanntem Grenzverhältnis der beiden ähnlich reagierenden Metalle kein sicherer Rückschluß möglich ist.

Es wurde daher versucht, andere Elektrolyten zu verwenden, und zunächst Chloride geprüft. Zur Verwendung gelangte 20%iges Kaliumchlorid. Hier zeigte sich ein sehr erheblicher Unterschied in der Empfindlichkeit der Wismut- bezw. Antimonreaktion. Während Wismut schon nach 2 Sekunden Stromeinwirkung Gelbfärbung ergibt, trat eine solche bei Antimon selbst nach 300 Sekunden nicht ein. Bei diesen Versuchen wurde stets erst nach erfolgter Stromeinwirkung mit Thioharnstoff angetüpfelt.

Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil es in der Elektro-Tüpfelanalyse durchaus nicht gleichgültig ist, ob der Papierstreifen schon vor der Stromeinwirkung mit dem Reagens imprägniert ist oder ob erst nachher getüpfelt wird. Gerade im Falle der Anwesenheit von Wismut bezw. Antimon muß mit der Bildung von Oxychloriden gerechnet werden, die zumindest in gewissen Fällen mit dem nachträglich aufgebrachten Reagens nicht mehr in Reaktion treten.

Zur Klarstellung dieser wichtigen Frage wurden nachstehende Versuche durchgeführt. Ein mit 20%iger Kaliumchloridlösung imprägniertes Papierfilterchen wurde zum Elektrotüpfeln auf Wismut verwendet. Nach 30 Sekunden Stromeinwirkung wurde das Filterchen durch tropfenweises Aufbringen von insgesamt 2 ccm dest. Wasser gewaschen und nun Filter und Filtrat gesondert auf Wismut geprüft. Auf dem Filter waren durch Tüpfeln mit Thioharnstoff nur Spuren, im Filtrat gleichfalls sehr wenig Wismut nachweisbar. Wurde das Filter jedoch mit 20%iger Salpetersäure angetüpfelt, so erfolgte sehr starke und tiefe Gelbfärbung. Dieser Befund kann nicht anders gedeutet werden, als daß sich das Wismut nach dem Waschen mit Wasser in einer Verbindungsform auf dem Filter vorfindet, die wasserunlöslich oder zumindest sehr schwer in Wasser löslich ist und daher mit Thioharnstoff nicht in Reaktion treten kann. Wird jedoch diese Verbindung durch Säure oder sonstige geeignete Agentien in reaktionsfähige Form gebracht, so tritt sofort starke Färbung auf. Die vorerwähnte Methode wird wegen ihrer außerordentlichen Wichtigkeit zur Entscheidung über die Art der jeweils vorliegenden Verbindungsformen auch bei den folgenden Untersuchungen reichlich Verwendung finden. Nach der ganzen Sachlage darf demnach das Vorliegen von Wismutoxychlorid als sicher angenommen werden. Nach diesem Befund wäre es also zweckmäßiger, den Papierstreifen vorher mit Thioharnstoff zu imprägnieren. Auch diese Versuche zeigten das gleiche Ergebnis, wie die vorerwähnten, nämlich kräftig positive Reaktion bei Wismut, keine Gelbfärbung, sondern ganz schwache Dunkelfärbung bei Antimon, wobei ersteres nur 2 Sekunden, letzteres 300 Sekunden der Stromeinwirkung ausgesetzt wurde.

Unter günstigen Bedingungen könnte demnach bei Verwendung

von Chloriden als Leitsalz der Nachweis von Wismut und Antimon mittels Thioharnstoff nebeneinander durchgeführt werden. Für technische Untersuchungen kann aber auch diese Arbeitsweise nicht als zuverlässig angesehen werden, da ja mit sehr schwankenden Mengen und Grenzverhältnissen der beiden Metalle in Legierungen gerechnet werden muß. Besonders kritisch wird die Unterscheidung der beiden ähnlichen Farbreaktionen dann, wenn sehr geringe Mengen des unempfindlicheren Antimons neben großen Mengen von Wismut vorliegen.

Nun bietet aber gerade die Elektro-Tüpfelanalyse, und zwar nur diese allein, die Möglichkeit, Metallionen ohne anionische Begleiter in das Tüpfelpapier und damit zur Reaktion zu bringen, ein Vorteil gegenüber allen bisher bekannten Methoden, dessen analytische Bedeutung sich derzeit noch nicht überblicken läßt. Wird dieser einzigartige Vorteil des Elektro-Tüpfelverfahrens auf den vorliegenden Fall angewendet, so ergibt sich folgendes: Wird reine gesättigte Thioharnstofflösung allein, also ohne Leitsalzzusatz, als Elektrolyt verwendet, so liefert Wismut bereits bei 5 Sekunden Stromeinwirkung Gelbfärbung, während Antimon selbst bei 600 Sekunden Stromeinwirkung nur eine ganz schwache Dunkelfärbung, aber nicht die geringste Spur einer Gelbfärbung, zeigt. Diese Ausführungsform der Thioharnstoffreaktion ermöglicht demnach den ungestörten Wismutnachweis auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon, da letzteres auch bei 120facher Stromeinwirkungsdauer nicht mit Thioharnstoff reagiert. Dagegen erfolgt auch bei Antimon eine mehr oder minder langsame Farbreaktion, wenn nach erfolgter Stromeinwirkung mit 10%iger Salzsäure oder 20%iger Salpetersäure angetüpfelt wird, d. h. das Antimon liegt im Papier in einer mit Thioharnstoff nicht direkt reaktionsfähigen Form vor.

Um die Frage nach einem einwandfreien Nachweis von Wismut und Antimon nebeneinander mit Hilfe der Thioharnstoffreaktion zu lösen, mußte also nach einer Möglichkeit gesucht werden, die Färbung des Wismuts so zu entfernen oder zu ändern, daß jene des Antimons möglichst unverändert zurückbleibt. Diese Untersuchungen gestalteten sich sehr umfangreich und zeitraubend, weil die Färbungen der beiden genannten Metalle mit Thioharnstoff ein weitgehend gleichartiges Verhalten zeigen. Möglichkeiten einer

kapillaren Trennung, einer verschiedenartigen Färbung durch Behandlung mit Natriumsulfid, insbesondere bei Verwendung salpetersaurer Lösungen, sind wohl vorhanden. Allein sie werden durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Metalle vielfach stark beeinträchtigt.

Schließlich konnte doch ein sehr charakteristisches abweichendes Verhalten der Thioharnstoffärbungen, und zwar gegen Natriumthiosulfat festgestellt werden. Werden die mit salpetersaurer Thioharnstofflösung als Elektrolyt erhaltenen Färbungen von Wismut mit 10%igem Natriumthiosulfat angetüpfelt und zwar so, daß letzteres in die Mitte des Farbflecks gesetzt wird, so erfolgt nahezu vollkommene Entfärbung, es verbleibt nur ein schwach gelber Außensaum, wenn die Färbung sehr stark war. In der Randzone tritt alsbald eine Verfärbung nach braunrot ein, die immer weiter nach dem Inneren vordringt und schließlich vorherrscht. Wird das Papier gleich nach dem Antüpfeln mit Natriumthiosulfat über konz. Ammoniak geräuchert, so erfolgt rasche Entfärbung auch des verbliebenen gelben Außensaums. Hat die braunrote Verfärbung im Zeitpunkt des Räucherns bereits begonnen, so wird sie nur etwas abgeschwächt, verschwindet jedoch nicht vollkommen. Die durch Räuchern über Ammoniak entfernte Gelbfärbung kehrt nach längerem Liegen des Papiers an der Luft langsam wieder.

Wird die Antimonfärbung in der eben geschilderten Weise behandelt, so erfolgt rasch fast vollkommene Entfärbung, jedoch kehrt die gelbe Färbung alsbald in wesentlich vertieftem Farbton wieder. Sie ist durch Räuchern über Ammoniak nicht entfernbar, nimmt vielmehr noch einen etwas tiefer gelben (orangegelben) Farbton an.

Dieses verschiedenartige Verhalten der Thioharnstoffärbungen von Wismut bezw. Antimon gegen Tüpfeln mit Natriumthiosulfat mit unmittelbar folgendem Räuchern über Ammoniak könnte vielleicht zum eindeutigen Nachweis der beiden Metalle nebeneinander verwendet werden. Die Versuche hierzu sind noch nicht abgeschlossen.

Ein verschiedenartiges Verhalten der Thioharnstoffärbungen ergibt sich auch beim Räuchern der lufttrockenen Papierstreifen über konz. Ammoniak. Während die Antimonfärbung

rasch verschwindet und auch bei längerem Liegen nicht wiederkehrt, entfärbt sich Wismut langsamer und die Färbung kehrt, in ihrer Intensität allerdings merklich geschwächt, allmählich wieder.

Die Behandlung der durch Antüpfeln mit Natriumthiosulfat erhaltenen verschiedenen Färbungen von Wismut und Antimon mit 10%iger Natronlauge verändert die Färbung des erstgenannten Metalles nach braunschwarz, die des Antimons wird weitgehend zerstört. Mit 10%iger Salzsäure wird der braunschwarze Wismutfleck etwas aufgehellt und es erscheint im Außensaum wieder die gelbe Wismutfärbung, bei Antimon wird die gelbe Färbung durch die gleiche Behandlung wieder hervorgerufen. Demnach scheint die Farbänderung der Thioharnstoff-Reaktion auf Wismut und Antimon mittels Natriumthiosulfat durch Bildung der entsprechenden Sulfide zu entstehen. Die Klärung dieser Frage war wichtig, weil mit Störungen des Nachweises von Wismut und Antimon bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn gerechnet werden muß, wenn dieses nicht entfernt wird.

Um über die Leistungsfähigkeit des Wismutnachweises mit Thioharnstoff und über die Möglichkeit einer Entfernung des Zinns ein Bild zu gewinnen, wurden Versuche mit reinstem Zinn p. a. der Firma Merck angestellt. Dieses Zinn enthält nach dem Analysenschein höchstens 0,003% Wismut. Beim Arbeiten mit salpetersaurer Thioharnstofflösung als Elektrolyt ergab sich schon bei einer Stromeinwirkung von 15 Sekunden beim Antüpfeln mit Thiosulfat zunächst eine schwache gelblichweiße Färbung, die sich bei längerem Räuchern über konz. Ammoniak, außerhalb der Berührungszone von Zinn und Papier beginnend, und allmählich nach innen greifend, in hellbraun (Zinnsulfid!) veränderte. Salpetersaure Thioharnstofflösung kommt daher erwartungsgemäß als Elektrolyt nicht in Frage, da die Entfernung der entstandenen Metazinnsäure nicht möglich ist. Dagegen bietet die Entfernung von Zinnchlorür, das bei Verwendung von Chloriden als Leitsalz entsteht, keinerlei Schwierigkeiten. Der Elektro-Tüpfelnachweis der im analysenreinen Zinn enthaltenen Wismutspuren wurde in der bereits im Vorhergehenden beschriebenen Weise auf kleinen Filterscheibchen unter Verwendung von 20%igem Kaliumchlorid als Leitsalz und einer Klemmenspannung von 4 Volt durchgeführt. Die

Einwirkungsdauer des Stromes wurde von 1 Minute beginnend um je 1 Minute bis zu maximal 5 Minuten gesteigert. Die Filterscheibchen wurden im Saugfilter durch tropfenweises Aufbringen von je 2 bis 3 ccm 96%igem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft liegen gelassen. Zunächst konnte keinerlei Färbung festgestellt werden. Nach Liegen über Nacht wurde jedoch bei dem letzten Versuch (Stromeinwirkung 5 Minuten!) die charakteristische Gelbfärbung von Wismut bei Betrachtung des Filterchens mit einer Lupe wahrgenommen. Beim Räuchern über Ammoniak verschwand die Färbung augenblicklich und kehrte nach einigem Liegen wieder. Das Antüpfeln mit Natriumthiosulfat bewirkte sofortige Entfärbung, nach einiger Zeit trat minimale Braunfärbung an den korrespondierenden Stellen der ursprünglichen Gelbfärbung auf. Eine Störung durch Zinn erfolgte nicht.

Die durchgeführten Untersuchungen lassen erwarten, daß die Entfernung störender Begleitsubstanzen, insbesondere unter Zuhilfenahme organischer Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Azeton, Glyzerin, Schwefelkohlenstoff u. dgl. mehr, weiters aber auch solcher anorganischer Art, wie Wasser oder bestimmte Salzlösungen, für den weiteren Ausbau der technischen Elektro-Tüpfelanalyse von größter Bedeutung ist und vielfach die Anwendung von Nachweismethoden ermöglichen dürfte, die gar nicht übermäßig empfindlich und spezifisch zu sein brauchen. Insbesonders erscheint die im Vorstehenden vorgeschlagene Durchführung der Elektro-Tüpfelnachweise auf passend zurechtgeschnittenen Filterscheibchen in Kombination mit dem Auswaschverfahren am Saugfilter noch sehr ausbaufähig. Es sei in diesem Zusammenhang nur darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Doppel- oder Mehrfachfiltern nicht nur die Trennung der unlöslichen Verbindungen (durch Zurückhalten am ersten Filter) von den löslichen und damit die gesonderte Weiterbehandlung ermöglicht, sondern auch die Ausnützung kapillarchemischer Vorgänge und möglicherweise auch der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit der in Lösung tretenden Ionen, die bei dieser Ausführungsform des Elektro-Tüpfelns nicht in der Papierebene, sondern vielmehr senkrecht zu derselben, also auf den einzelnen Teilen der Mehrfachfilterschicht, in Erscheinung treten müßte. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Quantitative Bestimmung von Benzol in Blut und Organteilen auf spektralanalytischem Wege.

Von

Franz X. Mayer.

Aus dem Hygienischen Institut und dem Institute für gerichtliche Medizin der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Jänner 1938.)

Anläßlich einer tödlich verlaufenen akuten Benzolvergiftung ergab sich die Notwendigkeit, in einzelnen Teilen der Leiche des Verunglückten, wie Blut, Gehirn etc. Benzol nachzuweisen.

Die in den letzten Jahren veröffentlichten Untersuchungen über den Benzolnachweis in Blut und Leichenteilen beruhen mit wenigen Ausnahmen (4) durchwegs auf der Nitrierung des aus dem Material isolierten Benzols mittels rauchender Salpetersäure oder Nitriersäure und kolorimetrischer Bestimmung der gebildeten Dinitroverbindungen (3, 11, 12, 13). Die Abtrennung des Benzols erfolgt je nach dem verwendeten Material entweder mittels eines durchzublasenden Luftstromes (Blut) (11, 13) oder durch Destillation eines wässrigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Breies (Organteile) (12, 13). Für die Auswertung werden die Farbreaktionen, die die Dinitroverbindungen des Benzols mit den Hexosen (Fructose, Glucose) (3, 13) bezw. mit Aceton (12) in stark alkalischer Lösung geben, verwendet oder es wird die Nitroverbindung zu Phenylendiamin reduziert, dieses nach Zusatz von Dimethyl-p-Phenylendiamin oxydiert, wobei sich Neutralviolett bildet (1). Nach Pearce und anderen (11) wird das gebildete m-Dinitrobenzol mit Butanol extrahiert, der Extrakt stark alkalisch gemacht und die dabei entstehende rötliche Färbung kolorimetrisch ausgewertet. Als Vergleichslösungen dienen entweder Lösungen mit bekanntem Gehalt an Nitroderivaten des Benzols oder empirisch hergestellte Farblösungen.

Diese Methoden sind aber alle in ihrer Ausführung langwierig und umständlich, ebenso ist die quantitative Auswertung nicht

oder nur sehr schwer durchführbar, wenn — wie von den verschiedenen Autoren angegeben wird — in den zu untersuchenden Leichenteilen neben Benzol noch andere flüchtige Stoffe wie Toluol, die Xylole, Äthylbenzol, Chlorbenzol u. a. zugegen sind, da die Nitroverbindungen dieser Stoffe ebenfalls Farbreaktionen eingehen.

Ich habe daher im vorliegenden Falle den Versuch unternommen, den Benzolnachweis im Blut und in Organteilen mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse zu führen, da durch die charakteristische Absorptionskurve des Benzols im UV-Gebiet (z. B. in alkoholischer Lösung, Abb. 1) sein Vorhandensein sowohl qualitativ, als auch quantitativ in kürzester Zeit eindeutig festgestellt werden kann. Weiters kann man aus der Form der erhaltenen Absorptionskurve sofort auf das allfällige Vorhandensein anderer Stoffe neben Benzol, wie Toluol, die Xylole usw. schließen.

Über die theoretischen Grundlagen der Absorptionsspektralanalyse kann ich mich wohl sehr kurz fassen, da das zahlreiche einschlägige Schrifttum jederzeit die Möglichkeit gibt, sich darüber eingehend zu unterrichten (2, 5, 7, 9, 10, 14).

Wird durch einen Körper Licht gestrahlt, so ist der aus dem Körper austretende Anteil geschwächt, und zwar um den Betrag, der von dem Stoff absorbiert wurde. Die Gesetzmäßigkeiten der Lichtabsorption wurden von LAMBERT und BEER gefunden und können nach Einführung des molaren Extinktionskoeffizienten in folgender Formel:

$$I_D = I_O \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$

zum Ausdruck gebracht werden. Darin bedeuten I_D die durchgelassene Lichtmenge, ε den molaren Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration in Molen pro Liter und d die Schichtdicke in cm. Dieses Gesetz gilt bei einem gegebenen Stoff für jede beliebige Wellenlänge, nur hat jede Wellenlänge einen anderen, aber bestimmten Extinktionskoeffizienten. Trägt man diese Extinktionskoeffizienten mit den dazugehörigen Wellenlängen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die für die einzelnen Stoffe charakteristischen Extinktionskurven, deren logarithmisch dargestellte Form unveränderlich ist und deren Lage bezw. die Größe der Extinktionskoeffizienten nur von der Konzentration abhängt. Da seiner Definition nach (1 Mol pro Liter) der molare Extinktionskoeffizient eine Konstante ist (molare Extinktionskonstante), läßt sich aus den bei den einzelnen Wellenlängen gefundenen Extinktionswerten bei gegebener Schichtdicke die Konzentration des gesuchten Stoffes nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} = \frac{c_1}{c}$$

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, kürzt sich die Dimensionsangabe

(Mol pro Liter) heraus. Es kann also für die Konzentrationsangabe jede beliebige Einheit gewählt werden.

Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde ein Spektrograph der Firma CARL ZEISS, Jena, Modell „für Chemiker", Plattengröße 9 × 12, verwendet. Als Lichtquelle diente das im UV-Gebiet sehr linienreiche Emissionsspektrum des kondensierten Wolfram-Funkens. Von den vielen für die Festlegung des Verhältnisses I_0/I_x angegebenen Verfahren wurde das des „rotierenden Sektors" angewendet.

Das von der Lichtquelle kommende, durch eine Sammellinse parallel gemachte Lichtbündel wird durch ein vor dem Kollimatorrohr des Spektrographen angebrachtes HÜFNER'sches Prisma in zwei Teile zerlegt, deren Spektralbilder als übereinanderliegende Doppelstreifen auf der photographischen Platte gleichzeitig abgebildet werden. In das eine Lichtbündel werden Küvetten bekannter Schichtdicke (SCHEIBE'scher logarithmisch abgestufter Küvettensatz), die mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt sind, eingeschaltet, während das zweite Lichtbündel durch einen in den Strahlengang eingebauten rotierenden Sektor auf bekannten Betrag (zumeist auf ein Zehntel der einfallenden Lichtintensität) geschwächt wird.

Sucht man nun auf der entwickelten photographischen Platte von den einzelnen, den verwendeten Schichtdicken zugehörigen Doppelspektren die Stellen gleicher Schwärzung — das sind die Stellen, an denen das durch die Lösung hindurchgegangene Licht auf den bekannten Betrag (z. B. ein Zehntel) geschwächt wurde —, so erhält man mit Hilfe der gleichzeitig aufgenommenen Wellenlängenskala Punkte der Extinktionskurve.

Quantitative Benzolbestimmung im Blut.

Wie LUSZCZAK und HAMMER (9) bei ihren Untersuchungen über den Benzol- und Toluolgehalt der Luft festgestellt haben, eignet sich der käufliche 96vol%ige Äthylalkohol sehr gut als Lösungsmittel bei der spektralanalytischen Bestimmung geringer Benzolkonzentrationen. Die beiden Autoren haben den Einfluß des 96vol%igen Äthylalkohols als Lösungsmittel auf die Form der Extinktionskurve des Benzols im UV-Gebiet eingehend untersucht und die geringen Korrekturen festgestellt, die anzubringen sind, wenn man die Aufnahme der Absorptionskurve des Benzols ohne Verwendung von mit reinem Lösungsmittel (Alkohol) gefüllter Gegenküvetten durchführt (vergl. Abb. 1). Die Aufnahmetechnik wird durch das Fortlassen der Gegenküvetten wesentlich vereinfacht.

Es wurde daher versucht, das im Blut gelöste Benzol derart zu extrahieren, daß als Endprodukt eine reine alkoholische Lösung vorliegt, die dann zur spektrographischen Bestimmung des Benzolgehaltes verwendet werden kann.

Zu diesem Zwecke wurden 50 ccm Zitratblut in einem Langhalsrundkolben von 300 ccm Inhalt mit jeweils bekannten Mengen Ben-

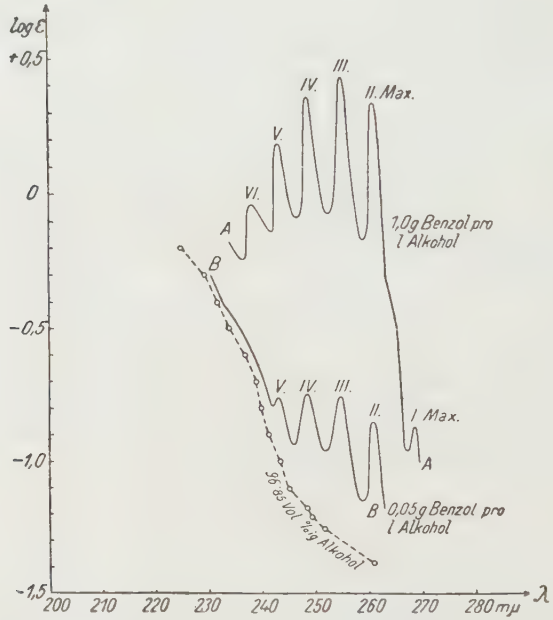


Abb. 1. Extinktionslinien von Benzol in 96,85 vol.%igem Alkohol. (UV-Aufnahmen ohne Gegenküvette.)

zol (0,3 mg—5,0 mg Benzol pro 50 ccm Blut) versetzt und 30 ccm 96vol%iger Alkohol zugegeben.

Die Zugabe der geringen Benzolmengen erfolgte in der Weise, daß von einer Stammlösung, bestehend aus mit Benzol bei 20° C gesättigtem, destilliertem Wasser, deren Gehalt, wie Luszczak (8) bei seinen spektralanalytischen Untersuchungen über die Wasserlöslichkeit von Benzol bestimmt hat und wie von mir kontrolliert

wurde, 21.3 mMole Benzol pro Liter Wasser beträgt, jeweils die berechnete Menge der Blutlösung zugesetzt wurde. Der Kolben wurde mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden, sein Inhalt durch Einstellen des Kolbens in ein siedendes Wasserbad erhitzt und gleichzeitig Alkoholdampf durchgeleitet. Die Menge des durch diese Alkoholdampf-Destillation gewonnenen klaren und farblosen Destillates muß genau gemessen werden, da bei der spektrographischen Analyse die Menge des gesuchten Stoffes stets in Anteilen pro Liter Lösungsmittel gefunden wird [1]). Im ganzen wurden 25 ccm Destillat übergetrieben. Weniger Destillat zu verwenden ist nicht ratsam, da bei höherem Benzolgehalt des Blutes die Gefahr besteht, daß nicht die gesamte Benzolmenge quantitativ überdestilliert.

Von den nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Destillaten wurden gemäß dem eingangs beschriebenen Verfahren ohne Anwendung von Gegenküvetten die Extinktionskurven aufgenommen.

Da es sich bei vorliegender Untersuchung vor allem um die Bestimmung sehr geringer Benzolmengen handelt, war die Aufnahmetechnik der Spektrogramme diesen Verhältnissen anzupassen. Aus Abb. 1 ist zu entnehmen, daß bei abnehmender Konzentration des zu bestimmenden Stoffes im Lösungsmittel, die Werte der Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Wellenlängen kleiner werden und sich der Abstand der Maxima von den Minima — die Persistenz — infolge der sich mehr bemerkbar machenden Absorptionswirkung des Lösungsmittels (Alkohol) selbst verringert. Wie schon LUSZCZAK in seinen Arbeiten (6) hingewiesen hat, kann die Genauigkeit des Erfassens der einzelnen Absorptionsmaxima bei Verwendung des logarithmisch zu 0,1 abgestuften SCHEIBE'schen Küvettensatzes wesentlich erhöht werden, wenn man außer den bei Benützung eines Sektors von 36° Öffnung erhaltenen, in 0,1 abfallenden Schichtdicken noch sogenannte „Zwischenschichten" abbildet. Aus einer einfachen Rechnung, die LUSZCZAK angestellt hat und deren Endergebnis ich hier anführen will, ergibt sich, daß

[1] Bei vorliegender Untersuchung bezieht sich die Konzentrationsangabe nicht auf Mole pro Liter, sondern auf Gramm pro Liter Lösungsmittel.

bei Verwendung eines Sektors mit einer Öffnung von 27,2° die Abstufung der Extinktionskoeffizienten zu 0,05 erfolgt.

$$\log \varepsilon = -\log d + 0{,}05$$

Um noch kleine Konzentrationen zu bestimmen, kann man sich zweier Wege bedienen. Hat man eine genügende Menge der zu untersuchenden Lösung zur Verfügung, so kann man durch Kombination der langen Küvetten zu entsprechend längeren Schichtdicken die Extinktionskurve bestimmen. Ist aber wie im vorliegenden Falle die Menge der benzolhaltigen Lösung gering (durch Übertreiben größerer Destillatmengen wird die Lösung an sich nur verdünnter), so kann man die Extinktionskoeffizienten so gewinnen, daß man bei gegebener Schichtdicke Sektoren von größeren Öffnungen als 36° verwendet. Bei Anwendung eines Sektors mit der Öffnung 90° ergibt sich für

$$\log \varepsilon = -\log d - 0{,}22$$

bei der eines Sektors mit der Öffnung 72° ergibt sich für

$$\log \varepsilon = -\log d - 0{,}16$$

Unter Benützung entsprechender Küvetten des SCHEIBE'schen Küvettensatzes lassen sich mit Hilfe dieser Sektoren die Extinktionswerte bis log −1,22 bestimmen. Die Anwendung von Sektoren mit Öffnungen größer als 90° ist nicht zu empfehlen, da sich dann bereits (14) die Erscheinung bemerkbar macht, daß es nicht gleichgültig ist, ob eine photographische Platte während eines bestimmten Zeitintervalles fortlaufend oder mit Unterbrechungen belichtet wird.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Bestimmung so kleiner Benzolkonzentrationen wie z. B. 0,3 mg Benzol pro 50 ccm Zitratblut lag darin, daß Benzol in alkoholischer Lösung nur bis zu einem Gehalt von höchstens 20 mg pro Liter Alkohol mit genügender Genauigkeit spektrographisch erfaßt werden kann. Man muß also die Menge des überzutreibenden Destillates so wählen, daß sein Benzolgehalt auf 1 Liter Lösung umgerechnet mindestens dieser Konzentration entspricht. Durch Versuche wurde festgestellt, daß eine Destillatmenge von 15 ccm vollkommen ausreicht, um 0,3 mg Benzol quantitativ überzutreiben. Wie sich aus einer einfachen Überlegung ergibt, muß bei der Aufnahme der Absorptionskurven

solcher verdünnter Lösungen mit den längsten Schichtdicken unter Verwendung der entsprechenden Sektoren gearbeitet werden. Da nun der Inhalt der 10 cm langen Küvette des üblichen SCHEIBE-schen Küvettensatzes mehr als 15 ccm faßt, muß man für die Durchführung solcher Aufnahmen entweder Küvetten mit entsprechend kleinerem Innendurchmesser verwenden (Küvetten mit einem Innendurchmesser von 11 mm ± 0,05 sind bei der Firma CARL ZEISS auf meine Anregung hin erhältlich), oder man verkleinert das

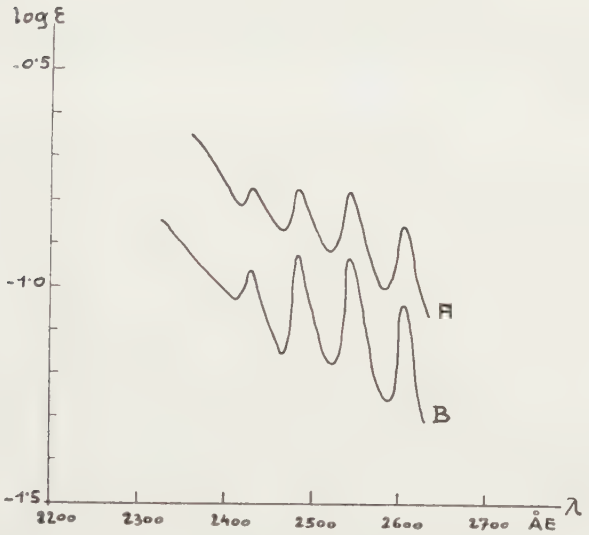


Abb. 2. Kurve A: Alkoholdampf-Destillat von benzolhältigem Blut. Kurve B: Destillat A über KOH redestilliert.

Volumen der normalen Küvetten durch Einlagen von starkwandigen Glasröhren.

In Abb. 2 (Kurve A) ist eine der aus dem Alkoholdampf-Destillaten erhaltenen Absorptionskurven wiedergegeben. Wie aus der Form der Kurve zu entnehmen ist, gehen bei der Alkoholdampf-Destillation außer Benzol noch andere Stoffe aus dem Blut über, die zwischen den Wellenlängen 2400 bis 2600 ÅE ebenfalls eine

deutliche Lichtabsorption zeigen und daher eine quantitative Auswertung der Spektrogramme von Lösungen mit geringem Benzolgehalt verhindern, da sie ihrer Natur und Menge nach unbekannt sind. Um diese, die Berechnung der Benzolkonzentration störenden Substanzen zu entfernen, wurden die einzelnen Alkoholdampf-Destillate nach Zusatz fester Kalilauge (1 Plätzchen = 0,2 g für 25 ccm Destillat) einer nochmaligen Destillation am Wasserbad unterworfen und zur Gänze abdestilliert. Die so gewonnenen klaren und farblosen Destillate wurden ebenfalls ihrer Menge nach genau gemessen und dann spektrographisch untersucht. Kurve B in Abb. 2 gibt die Absorptionskurve eines der über Kalilauge redestillierten Alkoholdampf-Destillate wieder. Wie ihre Form zeigt, werden die aus dem Blut übergegangenen im Gebiet von 2400—2600 ÅE störenden Stoffe durch die Behandlung mit Kalilauge weitgehendst entfernt, so daß diese Spektrogramme für die Konzentrationsbestimmung des Benzols verwendet werden können.

Zur Berechnung der Benzolkonzentration kommen bei vorliegenden Verhältnissen nur die Maxima II bis V in Betracht. Für die Korrektur der Extinktionskoeffizienten sind im vorliegenden Falle geringere Extinktionswerte für das Lösungsmittel vom gemessenen Wert abzuziehen als sie Luszczak und Hammer (l. c.) angegeben haben, da die genannten Autoren mit 96vol%igem Alkohol arbeiteten, während das spektrographisch untersuchte Destillat infolge des aus dem Blute stammenden Wassers nur etwa 87 Vol% Alkohol enthält.

Für das II. und III. Maximum stimmen die gefundenen Werte mit den aus der Verdünnung berechneten sehr gut überein, während beim IV. und V. Maximum die berechneten Werte bedeutend höher liegen als die gefundenen. Es dürften demnach die geringen Verunreinigungen des käuflichen 96vol%igen Alkohols, deren Absorption sich im kurzwelligen UV-Gebiet bemerkbar macht, durch die Behandlung mit Kalilauge entfernt werden.

Tabelle I gibt die für die Berechnung der Benzolkonzentration bei den einzelnen Maxima erforderlichen Konzentrations-Extinktionsgleichungen unter Berücksichtigung der für die vorliegenden Verhältnisse anzubringenden Alkohol-Korrekturen wieder.

Tabelle I.

	c in Millimol pro Liter Alkohol	c in Gramm pro Liter Alkohol
K-ε-Gleichung f. d. II. Maximum ($\lambda = 2605$ ÅE)	$\varepsilon = 0{,}1595 \cdot c + 0{\cdot}03$	$\varepsilon = 2{,}045 \cdot c + 0{\cdot}03$
K-ε-Gleichung f. d. III. Maximum ($\lambda = 2545$ ÅE)	$\varepsilon = 0{,}199 \cdot c + 0{\cdot}04$	$\varepsilon = 2{,}55 \cdot c + 0{\cdot}04$
K-ε-Gleichung f. d. IV. Maximum ($\lambda = 2485$ ÅE)	$\varepsilon = 0{,}1735 \cdot c + 0{\cdot}05$	$\varepsilon = 2{,}22 \cdot c + 0{\cdot}05$
K-ε-Gleichung f. d. V. Maximum ($\lambda = 2430$ ÅE)	$\varepsilon = 0{,}103 \cdot c + 0{\cdot}06$	$\varepsilon = 1{,}22 \cdot c + 0{\cdot}06$

Es ergibt sich also für die spektralanalytische Untersuchung von Blut auf Benzol folgende Arbeitsvorschrift:

50 ccm Blut werden in einem 300 ccm fassenden Langhalsrundkolben mit 30 ccm 96vol%igen Alkohol versetzt, der Kolben am Wasserbade erhitzt und mittels in die Probe eingeleiteten Alkoholdampfes eine gemessene Menge Destillat I gewonnen. Dieses Destillat I wird mit fester Kalilauge versetzt, und zwar für je 25 ccm Destillat mit einem Plätzchen (ca. 0,2 g) und auf dem Wasserbad einer zweiten Destillation unterworfen (Destillat II), wobei so lange destilliert wird, bis nichts mehr übergeht. Von dem Destillat II, dessen Menge genau gemessen wird, werden dann spektrographische Aufnahmen im UV-Gebiet gemacht, von den erhaltenen Spektrogrammen in bekannter Weise die Extinktionskurven konstruiert und daraus unter Anwendung der in Tabelle I angegebenen K-ε-Gleichungen die Benzolkonzentration berechnet.

Tabelle II gibt die von mir angestellten Versuche wieder.

Tabelle II.

Menge des verwendeten Zitratblutes 50 ccm.

Menge des Destillates I in ccm	Menge des Destillates II in ccm	Benzolmenge in mg		Differenz in mg	relativer Fehler in %
		zugesetzt	gefunden		
25	23·5	4·68	4·16	—0·52	—11·0
52	50·0	4·99	4·59	—0·4	— 8·0
100	25·0	4·68	4·62	—0·06	— 1·2
25	24·0	1·66	1·66	0·0	0·0
25	24·0	1·0	0·96	—0·04	— 4·0
50	46·0	0·83	0·84	+0·01	+ 1·1
25	18·0	0·5	0·5	0·0	0·0
15	14·5	0·3	0·31	+0·01	+ 3·3

Wie daraus zu entnehmen ist, liefert die spektralanalytische Untersuchung von Blut auf Benzol Resultate von befriedigender Genauigkeit. Es lassen sich auf diesem Wege noch 0,3 mg Benzol in 50 ccm Blut, d. s. 6,0 mg Benzol pro Liter Blut, einwandfrei bestimmen. Die Menge des bei der Alkoholdampf-Destillation überzutreibenden Destillates richtet sich naturgemäß wie bei jeder analytischen Methode nach der Menge des zu suchenden Stoffes. Im allgemeinen genügt eine Destillatmenge von 25 ccm. Beträgt der Benzolgehalt des Blutes weniger als 10 mg pro Liter Blut, so destilliert man am besten ca. 15 ccm ab und führt die Spektralanalyse unter Verwendung von Küvetten mit entsprechend kleinerem Innendurchmesser durch. Bei Konzentrationen über 100 mg Benzol pro Liter Blut empfiehlt es sich, wie Versuch 3 zeigt, mehr abzudestillieren (ca. 100 ccm), da sonst das Benzol nicht quantitativ übergeht, das erhaltene Destillat I nach dem Versetzen mit Kalilauge zwecks Anreicherung einer neuerlichen Alkoholdampf-Destillation zu unterwerfen und 25 ccm abzudestillieren. Da der Fehler bei den spektralanalytischen Aufnahmen unter Verwendung von Zwischenschichten hier mit etwa 5% zu veranschlagen ist und der relative Fehler bei Einhaltung des beschriebenen Arbeitsganges sich etwa in den gleichen Grenzen bewegt, ergibt sich, daß das im Blut enthaltene Benzol durch die Alkoholdampf-Destillation restlos übergetrieben wird. Die für die Durchführung einer Unter-

suchung aufzuwendende Zeit beläuft sich auf ungefähr 1½ Stunden. Es ist demnach mit dieser Methode die Möglichkeit gegeben, die Bestimmung von Benzol im Blut auf einfache Weise in kurzer Zeit mit einem befriedigenden Ergebnis durchzuführen.

Quantitative Benzolbestimmung in Organteilen.

Die spektralanalytische Untersuchung von Organteilen auf Benzol setzt sich gleich der des Blutes ebenfalls aus zwei Arbeitsgängen zusammen: der Überführung des in den Organteilen enthaltenen Benzols in eine für die Absorptionsspektralanalyse verwendbare Lösung und nachfolgender spektralanalytischen Untersuchung dieser Lösung.

Für die Isolierung des Benzols mußte die bei der Blutuntersuchung angewendete Arbeitsweise etwas abgeändert werden, da sich der Kohlenwasserstoff aus einem Organbrei mit Hilfe einer Alkoholdampfdestillation nicht quantitativ austreiben läßt. Auch die von anderen Autoren (l. c.) für solche Untersuchungen benützte Wasserdampfdestillation ist hier nicht anwendbar. Mit dem Wasserdampf destillieren Stoffe über, die im Gebiet zwischen 2400 bis 2600 ÅE so stark absorbieren, daß geringe Benzolmengen überhaupt nicht festgestellt werden können. Diese Substanzen lassen sich aber durch einfache Operationen, wie Behandeln mit Kalilauge und anschließender Alkoholdampfdestillation nicht entfernen.

Nach Durchführung zahlreicher Versuche hat sich für die spektralanalytische Untersuchung von Organteilen auf Benzol folgende Arbeitsweise zur Abscheidung des Benzols als geeignet erwiesen:

100 Gramm eines Organs, wie Gehirn, Leber, Nieren etc. werden sehr klein zerschnitten und mit etwa 200 ccm 96vol%igem Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben. Dieser Brei wird mit wenig Alkohol in einen 750 ccm fassenden Fraktionierkolben gespült, dieser mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, sein Inhalt in einem Wasserbad zum Sieden erhitzt und etwa 100 ccm abdestilliert. Die Destillation hat rasch zu erfolgen, damit der Kolbeninhalt stets in kräftiger Wallung erhalten bleibt.

Da es sich hier vor allem um die Bestimmung geringer Benzolmengen handelt, ist das bei dieser Destillation erhaltene Destillat I bezüglich seines Benzolgehaltes sehr verdünnt und daher für

spektrographische Untersuchungen nicht geeignet. Versuche, das Benzol durch einfaches Abdestillieren eines aliquoten Teiles dieses Destillates (z. B. 25—50 ccm) anzureichern, haben zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Das im Destillat I enthaltene Benzol konnte auf diese Weise nicht quantitativ überdestilliert werden. Unterwirft man aber das Destillat I einer Alkoholdampf-Destillation, ähnlich der zur Abscheidung des Benzols aus dem Blut angewendeten, so ist beim Übertreiben von etwa 25 ccm (Destillat II) das gesamte, im Destillat I enthaltene Benzol mit übergegangen.

Es wird also das klare und farblose Destillat I zur Entfernung der die Extinktionskurve des Benzols störenden Stoffe für je 25 ccm mit einem Plätzchen Kalilauge (0.2 g) versetzt und einer Alkoholdampf-Destillation unterworfen (Destillat II). Von diesem ebenfalls klaren und farblosen Destillat II, dessen Menge genau zu messen ist, wird in bekannter Weise die Extinktionskurve aufgenommen und diese quantitativ ausgewertet.

Tabelle III.

Menge der verwendeten Organteile (Gehirn, Leber, Nieren), 100 Gramm.

Menge des Destillates I in ccm	Menge des Destillates II in ccm	Benzolmenge in mg		Differenz in mg	relativer Fehler in %
		zugesetzt	gefunden		
100	25·0	4·99	4·75	—0·24	—4·8
100	25·0	3·32	3·19	—0·13	—4·0
100	25·0	1·66	1·66	0·0	0·0
100	25·0	1·0	0·96	—0·04	—4·0
100	25·0	0·5	0·49	—0·01	—2·0
100	25·0	0·5	0·47	—0·03	—6·0
100	15·0	0·3	0·28	—0·02	—6·6

Tabelle III gibt die Ergebnisse von Versuchen wieder, die mit den verschiedenen Organen, wie Gehirn, Leber, Nieren durchgeführt wurden. Die Organteile wurden gut zerkleinert, entsprechende Mengen eines bei 20° C mit Benzol gesättigten destillierten Wassers, dessen Benzolgehalt bekannt war, zugesetzt, mit 200 ccm

96vol%igem Alkohol zu einem Brei angerührt und nach oben beschriebener Arbeitsweise untersucht.

Aus den Versuchen ist zu entnehmen, daß sich in 100 g eines Organs noch 0,3 mg Benzol einwandfrei bestimmen lassen. Die Menge des Destillates II richtet sich auch hier naturgemäß nach dem Benzolgehalt der zu untersuchenden Organteile. Der relative Fehler der Methode beträgt etwa 6%. Da die Dauer einer Analyse ungefähr zwei Stunden beträgt, ermöglicht es diese Methode, die Bestimmung des Benzolgehaltes von Organen auf einfache und kurze Weise mit einer befriedigenden Genauigkeit durchzuführen.

Zum Schlusse sei noch das Ergebnis der spektralanalytischen Untersuchung von Leichenteilen eines — wie einleitend erwähnt — an akuter Benzolvergiftung tödlich Verunglückten mitgeteilt.

Die nach den hier beschriebenen Arbeitsweisen durchgeführte Untersuchung von Blut- und Gehirnproben der Leiche ergab bei der Blutprobe einen Benzolgehalt von 19,8 mg Benzol pro 1000 ccm Blut, bei der Gehirnprobe einen Benzolgehalt von 24 mg pro 100 g Gehirnsubstanz.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wird die quantitative Bestimmung von Benzol im Blut und Organteilen mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse beschrieben.

Für die Bestimmung des Benzols im Blut werden 50 ccm der zu untersuchenden Blutprobe mit 30 ccm Alkohol versetzt und am Wasserbad einer Alkoholdampf-Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat I wird zwecks Abscheidung der die Analyse störenden Stoffe mit fester Kalilauge versetzt und nochmals am Wasserbad abdestilliert (Destillat II).

Für die Bestimmung in Organteilen werden 100 g derselben gut zerkleinert, mit 200 ccm Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und von diesem Organbrei am Wasserbad rasch etwa 100 ccm abdestilliert. Dieses Destillat I wird ebenfalls mit fester Kalilauge versetzt und zwecks Anreicherung des darin enthaltenen Benzols einer Alkoholdampf-Destillation unterworfen (Destillat II).

In beiden Fällen richtet sich die Menge des bei den Alkohol-

dampf-Destillationen abzutreibenden Destillates nach dem Benzolgehalt der zu untersuchenden Probe. Von den Destillaten II werden nach dem Verfahren mit „rotierendem Sektor" ohne Verwendung von mit reinem Lösungsmittel gefüllter Gegenküvetten die Extinktionskurven aufgenommen und diese quantitativ ausgewertet.

Es werden weiters die im vorliegenden Falle notwendigen Abänderungen, der sonst üblichen spektralanalytischen Aufnahmetechnik ausführlich besprochen, wobei besonders auf die Aufnahme von Zwischenschichten zur genauen Erfassung der einzelnen Benzolmaxima, sowie auf die Anwendung von Küvetten mit kleinem Innendurchmesser zur Bestimmung geringer Benzolkonzentrationen hingewiesen wird. Ferner wurden die bei den einzelnen Benzolmaxima für die Extinktion des Lösungsmittels (rund 87vol%igen Alkohol) anzubringenden Korrekturen bestimmt.

Mit dieser Methode lassen sich noch 0,3 mg Benzol in 50 ccm Blut, bezw. 100 g eines Organs einwandfrei bestimmen.

Bei einer nach dieser Methode durchgeführten Untersuchung von Blut und Gehirn eines an akuter Benzolvergiftung tödlich Verunglückten wurden in 1000 ccm Blut 19,8 mg Benzol, in 100 g Gehirnsubstanz 24 mg Benzol gefunden.

Schrifttum.

1. Ida Gadaskin: Über die Umwandlung des Benzols im Organismus und Methoden zur Bestimmung desselben. Biochem. Ztschr. **198**, 149 (1928).
2. L. Heilmeyer: Medizinische Spektrophotometrie. Jena 1933.
3. G. F. Koppenhöfer: Morphologische und chemische Untersuchung bei einem Fall einer tödlichen akuten Benzolvergiftung. Arch. f. Gewerbepath. Gewerbehyg. **6**, 417 (1935).
4. N. W. Lazarew, A. J. Brussilowskaja u. J. N. Lawrow: Quantitative Bestimmung einiger flüchtiger Stoffe im Blut. Biochem. Ztschr. **240**, 12 (1931).
5. F. Löwe: Optische Messungen. Dresden u. Leipzig 1933.
6. A. Luszczak: Die Bestimmung von Xylol und Xylol-Toluol-Dampfgemischen in der Raumluft. Abh. Ges. Geb. d. Hyg. Heft 17, Berlin-Wien (1935).
7. A. Luszczak: Die Spektrographie im Dienste der Gewerbehygiene. W. M. Wchschr. 1936, Nr. 4, 5, 6.
8. A. Luszczak: Beiträge zur spektrographischen Untersuchung gewerbehygienisch wichtiger Stoffe. Abh. Ges. Geb. Hyg. Heft 21, Berlin-Wien (1936).

9. A. Luszczak und E. Hammer: Thymol, Benzol, Toluol in Gebrauchsgegenständen und Luft. Ihre spektrographische Bestimmung. Abh. Ges. Geb. Hyg. Heft 12, Berlin-Wien (1933).
10. H. Mohler, Lösungsspektren. Jena, 1937.
11. S. J. Pearce, H. H. Schrenk u. W. P. Yant: Mikrocolorimetrische Bestimmung von Benzol in Blut und Harn. U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. 3302 (1936), ref. C. **1936**, II, 1033.
12. J. Peltzer: Mikrochemische Farbreaktion des m-Dinitrobenzols zum forensischen Nachweis des Benzols. Chem. Ztg. **57**, 162 (1933).
13. Marcel Péronnet: Untersuchungen über die Bestimmung von Benzol in der Toxikologie.
I. Vorläufiges Studium der colorimetrischen Bestimmung des m-Dinitrobenzol mit Lävulose. J. Pharm. Chim. [8.] 20 (126), 145 (1934).
II. Verfahren zur Bestimmung im Blut. J. Pharm. Chim. [8.] 20 (126), 195 (1934).
III. Verfahren zur Bestimmung in Organen. J. Pharmac. Chim. [8.] 20 (126), 244 (1934).
14. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927.

Mikroskopische Untersuchungen an polymorphen Substanzen.

I. Benzil, 8-Oxychinolin und Benzidin.

Von

L. Kofler u. E. Lindpaintner.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 16. Februar 1938.)

Beim Arbeiten unter dem Mikroskop begegnet man viel häufiger verschiedenen Modifikationen einer Substanz als bei der Makroarbeitsweise. Dies gilt insbesondere von der Bestimmung des Schmelzpunktes, bei der der Makrochemiker mit der üblichen Arbeitsweise im Schmelzpunktröhrchen viel seltener metastabile Modifikationen beobachtet als der Mikrochemiker bei der Bestimmung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop.

Die Tatsache, daß viele Substanzen polymorph sind, ist allgemein bekannt, sie wird aber trotzdem zu wenig beachtet. Wir konnten im Laufe der letzten Jahre an verschiedenen Beispielen zeigen, daß manche Irrtümer in der Literatur auf nicht erkannte Polymorphiefälle zurückzuführen sind (1). Mikroskopische Poly-

morphieuntersuchungen konnten nicht selten Widersprüche und Unrichtigkeiten in der Literatur aufklären, z. B. wurde nach der Entdeckung des Follikelhormons ein α- und β-Follikelhormon unterschieden, wobei die Angaben über die Kristallformen und die Schmelzpunkte mancherlei Widersprüche aufwiesen. Durch die Feststellung und Charakterisierung von drei Modifikationen des α-Follikelhormons konnten diese Widersprüche aufgeklärt werden (A. Kofler und A. Hauschild [2]) und als Folge davon ergab sich, daß das β-Follikelhormon keine eigene Substanz, sondern nur eine metastabile Modifikation des Follikelhormons war.

Im Laufe der letzten Jahre wurden aus dem Institute eine größere Anzahl bisher unbekannter Modifikationen verschiedener, insbesondere als Heilmittel verwendeter Substanzen beschrieben. Bei den derzeit durchgeführten systematischen Bestimmungen der Mikroschmelzpunkte möglichst vieler organischer Stoffe[1], werden immer wieder neue Modifikationen von Körpern aufgefunden, bei denen eine Polymorphie bisher nicht bekannt war, oder weitere neue Modifikationen von bisher schon als polymorph bekannten Substanzen. Über diese Beobachtungen soll in dieser und weiteren Mitteilungen fortlaufend berichtet werden.

Das hauptsächlichste Ziel unserer Untersuchungen ist eine möglichst sichere und dabei einfach durchzuführende Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen. Hiezu eignet sich die Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop in hervorragender Weise. Der wesentliche Unterschied gegenüber der üblichen Makroschmelzpunktbestimmung liegt darin, daß das Verhalten jedes Kriställchens oder Partikelchens vor, bei und nach dem Schmelzen beobachtet werden kann. Diese großen Vorteile, auf die wir schon seit Jahren immer wieder hinweisen, haben der Mikroschmelzpunktmethode inzwischen in manchen Laboratorien Eingang verschafft. Trotzdem wird das Verfahren noch nicht in dem verdienten Ausmaße angewendet. Eine weitere einfache Möglichkeit zur Identifizierung organischer Substanzen bildet die Bestimmung des Brechungsexponenten von

[1] Die Substanzen wurden uns zum Teil von der Chem. Fabrik E. Merck in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank aussprechen.

Schmelzen im Anschluß an die Mikroschmelzpunktbestimmung (L. KOFLER [3]).

Da unser Streben vor allem darauf gerichtet ist, organische Substanzen durch die Mikroschmelzpunktbestimmung und die dabei auftretenden Erscheinungen zu charakterisieren und zu identifizieren, gehen wir auf die Entdeckung neuer Modifikationen in der Regel nur insoweit aus, als sie bei unserer Arbeitsweise spontan auftreten können. Denn wenn man diese Modifikationen kennt, sind sie für die Identifizierung von Vorteil, wenn man sie dagegen nicht kennt, können sie zu Irrtümern führen. Es ist also nicht unsere Absicht, alle möglichen polymorphen Formen einer Substanz zu erschöpfen. Hiezu wäre neben unserer Behandlungsweise auch der Versuch notwendig, die Bildung sonst nicht entstehender instabiler Modifikationen durch Animpfen der Schmelze mit artverwandten Substanzen zu erzwingen (C. WEYGAND [4]). Ferner müßte sich zu diesem Zwecke die Untersuchung auch auf extreme Druck- und Temperaturgebiete erstrecken (G. TAMMANN [5]).

Beschrieben sind also hier nur jene Modifikationen, auf die wir in Sublimaten, in Schmelzen oder in vereinzelten Fällen bei Kristallen stießen, die aus Lösungen gewonnen wurden. Aufmerksam wurden wir bei einer Substanz auf Polymorphieerscheinungen durch das Auftreten verschiedener Schmelzpunkte oder durch die Beobachtung von Umwandlungserscheinungen. Auch verschiedene Kristallformen in Sublimaten und verschiedenes Aussehen der erstarrten Schmelztropfen derselben Substanz wiesen häufig auf das Vorhandensein von Modifikationen hin.

Zum Beweis dafür, daß die verschiedenen Kristallisate Modifikationen ein- und derselben Substanz sind, versuchten wir unter anderem die metastabilen Formen durch Impfen in die stabilen überzuführen, und aus diesen dann durch Wiederholung der früheren Behandlung wieder die anderen Kristallisate herzustellen. Ferner trachteten wir in der bekannten Arbeitsweise in der Schmelze sowohl die stabile als auch die instabile Form durch Impfen zum Wachstum zu bringen.

Die Mikroschmelzpunktbestimmung führen wir nach der im Institut üblichen Arbeitsweise durch (L. u. A. KOFLER [1])[2]. Man

[2] Verwendet wurde der nach den Angaben von L. KOFLER von A. SCHENACH, Mechaniker am Physiol. Universitätsinstitut, Innsbruck, hergestellte Mikroschmelzpunktapparat.

bringt eine kleine Menge Substanz auf einen Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas, drückt das Deckglas leicht an und verschiebt es etwas, um freiliegende, nicht allzu große Kristalltrümmer zu erhalten. Nun wird der Regulierwiderstand so eingestellt, daß die Temperatur im Bereiche des Schmelzpunktes um ungefähr 4° pro Minute steigt. Alle Angaben des speziellen Teiles über das erste Auftreten von Sublimaten, das Entweichen des Kristallösungsmittels usw. beziehen sich auf diese Geschwindigkeit des Temperaturanstieges. Bei langsamerem Temperaturanstieg würden Sublimate schon bei niedrigerer Temperatur, bei rascherem Anstieg erst bei höherer Temperatur auftreten. Als Schmelzpunkt wird jene Temperatur abgelesen, bei der die kleinen Kristalle und Partikelchen zerflossen und von den größeren in den Schmelztropfen nur noch Reste zu sehen sind.

Bei unzersetzt schmelzenden Substanzen läßt sich bei einiger Übung leicht das Gleichgewicht zwischen Schmelze und festem Körper einstellen. Man reguliert die Wärmezufuhr so, daß kein vollständiges Schmelzen erfolgt, sondern daß in der Schmelze noch einzelne Restkristalle liegen bleiben. Erhöht man die Temperatur ein wenig, so nimmt die Zahl und Größe der Kristalle ab, läßt man ganz wenig abkühlen, so beginnt wieder der Kristallisationsprozeß. Dieser Vorgang läßt sich bei einigermaßen scharfschmelzenden Substanzen in einem Temperaturintervall von ± 1° beliebig oft wiederholen und erlaubt eine sehr exakte Schmelzpunktbestimmung. Wenn im folgenden von einer Einstellung des „Gleichgewichtes" die Rede ist, meinen wir die hier angegebene Arbeitsweise. Die Kristallform, zu der die Restkristalle bei absinkender Temperatur heranwachsen, ist bei manchen Substanzen ebenfalls charakteristisch und kann zur Identifizierung verwendet werden.

Schmelzen, die keine Kristallreste mehr enthalten, erstarren zwischen Objektträger und Deckglas meist erst nach starker Unterkühlung kristallin, manchmal erst nach stunden- bis tagelangem Liegen. Manche Stoffe, besonders hochmolekulare und leicht zersetzliche, erstarren glasig. Auch dieser Erstarrungsmechanismus ist für manche Substanzen kennzeichnend.

Das Abkühlen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Entweder durch Liegenlassen des Präparates auf dem langsam abkühlenden

Mikroschmelzpunktapparat; wir sprechen in diesem Falle von normalem Abkühlen. Zum raschen Abkühlen legen wir den Objektträger auf einen in einer Kältemischung stehenden Metallblock oder wir tropfen Äther auf die Rückseite des Objektträgers und sorgen durch Blasen für rasches Verdunsten.

Kristallinisch erstarrte Schmelztropfen zeigen strahligen Bau von radiär angeordneten Nadeln, Stengeln, Balken oder Fasern, die häufig verdrillt sind. Manche erstarrte Schmelztropfen bestehen jedoch häufig aus einem völlig regellosen Kristallgefüge. Die Unterschiede im Aussehen der erstarrten Schmelzen verschiedener Substanzen sind zwar oft sehr kennzeichnend, wegen ihrer Feinheit jedoch außerordentlich schwer zu beschreiben, so daß sie nur bei wenig Substanzen zur Identifizierung geeignet sind.

Ebenfalls schwer beschreibbar, jedoch für den Geübten in manchen Fällen charakteristisch, ist der jeweilige Umwandlungsmechanismus instabiler in stabilere Modifikationen. Diese Vorgänge beobachtet man möglichst zwischen gekreuzten Nikols. Dabei lassen sich zwei Arten von Umwandlungen unterscheiden: Entweder schreitet die Umwandlung büschel- oder fächerförmig durch die Kristallmasse fort, oder sie breitet sich balkenförmig mit scharfen Kanten aus. Diese Beobachtung gilt besonders für erstarrte Schmelztropfen.

Bemerkenswert ist auch die Beobachtung, daß erstarrte Schmelztropfen von Substanzen, die mehrere Modifikationen bilden, nach neuerlichem Schmelzen auffallend oft zur gleichen Modifikation erstarren, woran auch starkes Überhitzen der Schmelze, um jeden eventuell noch vorhandenen Kristallrest zu zerstören, nichts ändert. Dieses Verhalten ist vielleicht dadurch zu erklären, daß in diesen Präparaten minimalste Spuren irgendwelcher Fremdstoffe vorhanden sind, die die Ausbildung einer bestimmten Modifikation begünstigen.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der metastabilen Modifikation gelingt in manchen Fällen leicht, in anderen nur schwer oder überhaupt nicht. Es empfiehlt sich, möglichst rasch zu arbeiten und eine weitere Unterkühlung der Schmelze, als sie zum Erstarren notwendig ist, zu vermeiden. Denn zu starke Unterkühlung sowohl als auch längeres Liegen bewirken meist Bildung von stabilen Keimen. Anzeichen für ihre Anwesenheit sind häufig Risse

in der Kristallmasse, die sich bei tieferer Temperatur durch Auslösung von Spannungen innerhalb der Kristallmasse oder zwischen ihr und Deckglas oder Objektträger gebildet haben. Es wäre auch möglich, daß durch diese Risse die Bildung stabiler Keime bewirkt wird, denn es zeigt sich mitunter, daß die Umwandlung vorzüglich von solchen Stellen einer Kristallmasse ausgeht, die mechanisch durch Quetschung oder Druck verletzt wurden.

Die Impfung von Schmelzen erfolgt vom Deckglasrand aus mit einer mit den gewünschten Kristallpartikelchen infizierten Nadel. Erstarrte metastabile Schmelztropfen werden entweder auf die gleiche Weise vom Deckglasrand aus geimpft, oder das Deckglas wird vorsichtig mittels einer Rasierklinge abgelöst. Bleibt dabei die Kristallmasse auf dem Objektträger haften, so wird sie durch Bestreuen mit der gewünschten Kristallart infiziert und mit einem neuen Deckglas bedeckt. Bleibt dagegen die Kristallmasse am Deckglas haften, so wird ein neuer Objektträger infiziert und das Deckglas mit der anhaftenden Kristallmasse aufgelegt.

Wenn das Auftreten von Modifikationen zuerst bei Schmelzen beobachtet wurde, trachteten wir nach Möglichkeit Modifikationen auch durch Sublimation in Form von Einzelkristallen zu erhalten. Häufig wurden Polymorphie-Erscheinungen überhaupt zuerst in Sublimaten festgestellt, z. B. beim Nipagin (6), Veronal (7), Atophan (8), Morphin (9) und mehreren anderen Substanzen (1). Die Sublimation wurde nach dem im Institute üblichen Verfahren (R. Fischer [10] und L. u. A. Kofler [1]) durchgeführt, und zwar entweder bei normalem Druck oder im Vakuum bei ungefähr 15 mm Quecksilberdruck, verschiedenen Sublimationsabständen und verschiedenen Temperaturen.

Benzil.

Der Schmelzpunkt des Benzils wird in der Literatur übereinstimmend mit 95° angegeben; ein Polymorphismus war bisher nicht bekannt. Wir beobachteten bei der Mikroschmelzpunktbestimmung drei Modifikationen.

Modif.	F.	entsteht:
I	95°	aus Schmelzen, aus Form II, durch Sublimation
II	41.5°	aus Form III
III	ungefähr 27°	aus Schmelzen

Benzil MERCK schmilzt unter dem Mikroskop bei 95°; vorher treten ab 85° kleine tröpfchenförmige und vereinzelte nadelförmige und körnige Sublimate auf. Das Gleichgewicht läßt sich schön einstellen und dadurch der Schmelzpunkt sehr scharf bestimmen. Beim Gleichgewicht wachsen aus den Restkristallen meist sechseckige, dann langprismatische stengelige Kristalle mit spitzpyramidalen Basen heran.

Die kristallfreie Schmelze erstarrt erst bei starker Kühlung. Dabei entsteht entweder Modifikation I oder III, niemals primär II.

Ein zu Modifikation I erstarrter Schmelztropfen zeigt das Bild eines feinstrahligen, aus verdrillten Nadeln bestehenden Sphärolithen. Der Schmelzpunkt dieser Sphärolithen ist ebenso wie der der MERCK'schen Originalsubstanz 95°.

Modifikation II entstand unter unseren Versuchsbedingungen niemals primär, sondern stets nur aus Form III durch spontane Umwandlung.

Sie schmilzt bei 41,5° und läßt das Gleichgewicht scharf einstellen, falls nicht eine Störung durch vorhandene Keime der Modifikation I erfolgt. Impfen mit Form I bewirkt eine Umwandlung von Form II in I. Abb. 10 auf Tafel III zeigt bei gekreuzten Nikols einen annähernd rhomboidischen Kristall der Form II, der durch Impfung der ihn ursprünglich umgebenden Schmelze mit Form I in diese übergeführt wurde. Die Impfung erfolgte im Stadium des Gleichgewichtes der Modifikation II, also bei 41,5°.

Modifikation III bildet sich, wie erwähnt, beim Abkühlen von Schmelzen; es entstehen von einem oder mehreren Punkten aus sphärolithische Gebilde, deren Strahlen derber und mehr balkenförmig sind als bei Modifikation I. Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Modifikation III ist durch ihre stets erfolgende rasche Umwandlung in Modifikation II sehr erschwert und nicht genau durchführbar. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 27°. Die Umwandlung der Form III in II setzt schon wenige Sekunden nach dem Auftreten von Form III ein. Die Umwandlung breitet sich meist von mehreren Zentren fächerförmig über die bereits kristallisierte Zone aus, überholt oft bei genügend großem Schmelztropfen die Wachstumsgrenze der Modifikation III und bringt nun ihrerseits die restliche Schmelze in Form einer großflächigen Kristallscheibe zum Erstarren. Die Umwandlung von III in II schreitet

bei Temperaturen unter 20° gleich rasch, bei höheren Temperaturen rascher fort als die Kristallisation zu Modifikation III.

Sublimate der instabilen Modifikationen ließen sich nicht herstellen.

8-Oxychinolin.

Als Schmelzpunkt des 8-Oxychinolins wird im Schrifttum 73°, 73—74° und 75° angegeben. Über Polymorphismus war bisher nichts bekannt. Wir beobachteten vier Modifikationen:

Modif.	F.	entsteht:
I	73.5°	aus Schmelzen, aus Modif. II, III u. IV, durch Sublimation
II	65	aus Schmelzen, aus Modif. III u. IV, durch Sublimation
III	57—58°	aus Schmelzen, aus Modif. IV
IV	38—39.5°	aus Schmelzen

Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung von 8-Oxychinolin (pro analysi Merck) treten ab ungefähr 50° anfangs tröpfchen-, dann nadelförmige Sublimate auf. Das Schmelzen erfolgt bei 73,5°. Aus dem Gleichgewicht wächst die stabile Form in derben Balken.

Aus der Schmelze können die vier Modifikationen entstehen, und zwar in einem Schmelztropfen nur eine oder mehrere nebeneinander. Dabei hat die Geschwindigkeit des Abkühlens keinen gleichbleibenden Einfluß auf die Ausbildung der einen oder anderen Modifikation. Die Kristallisation zu Modifikation I, II und III erfolgt spontan erst bei Temperaturen, die weit unter den ihnen zukommenden Schmelzpunkten liegen. Infolge der starken Unterkühlung geht die Kristallisation meist sehr rasch vor sich und die erstarrten Kristallmassen zeigen meist sphärolithische, faserige Struktur. Zu Modifikation I erstarrte Schmelztropfen sehen entweder außerordentlich feinfaserig und pelzartig aus oder sie bestehen aus ziemlich derben Balken, die teilweise über den Rand des Schmelztropfens hinausgewachsen sind und ihn daher stark zerrissen und gekerbt erscheinen lassen. Ähnlich, aber ohne die Tropfenperipherie zu zerreißen, erstarren Modifikation II und III. Setzt gleichzeitig mit der Kristallisation zu II oder III eine spontane Umwandlung in I oder II ein, so sehen solche erstarrte Schmelztropfen im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop

schwarz und strukturlos aus. Aus dem Gleichgewicht Schmelze — fester Körper kristallisiert Modifikation II in spindelförmigen Kristallen, bei Modifikation III konnte das Gleichgewicht der regelmäßig einsetzenden Metamorphose wegen nicht eingestellt werden.

Kristallisationskeime der Modifikation IV bilden sich stets bereits knapp unterhalb des Schmelzpunktes, also bei ca. 36—37°, und zwar gewöhnlich gleichzeitig an mehreren Stellen des Tropfenrandes. Die Kristallisation geht, da sie sich ja knapp unterhalb des Schmelzpunktes vollzieht, langsam vor sich, der Tropfen erstarrt zu einer hellen Kristallscheibe. Aus dem Gleichgewicht kristallisiert Modifikation IV in Form mehrkantiger Blättchen und Prismen. Häufig erfolgt, bevor der ganze Tropfen zu Modifikation IV erstarrt ist, im Rest der Schmelze oder auch im bereits kristallisierten Gebiet die Bildung eines Kristallisationszentrums einer stabileren Form und eine rasche Metamorphose. Die Abb. 9 auf Tafel III zeigt einen Schmelztropfen, der am Rande schon zu Modifikation IV erstarrt und rechts unten noch flüssig ist. Noch während der Kristallisation zu Modifikation IV bildeten sich aber an der Grenze zwischen Schmelze und Kristallen (in Abb. 9 oben Mitte) ein Kristallisationszentrum der Modifikation I. Dieser Vorgang fand bei ungefähr 36° statt. In bezug auf Modifikation I bedeutet diese Temperatur eine starke Schmelzunterkühlung, daher strahlt die Kristallisation rasch in die Schmelze aus. Langsamer erfolgt von der Berührungszone aus die Umwandlung des bereits zu Modifikation IV erstarrten Randes. Wie an der Abbildung ersichtlich, ist die Modifikation I in die Schmelze hinein etwa viermal so weit ausgestrahlt wie in die Kristalle der Form IV.

Die Erscheinung, daß sich in demselben Schmelztropfen Kristallisationszentren verschiedener Modifikationen bilden, ist häufig zu beobachten. Nach dem Zusammentreffen der Wachstumsfronten lassen sich die Grenzen der verschiedenen Modifikationen deutlich erkennen, auch dann, wenn z. B. beim Zusammenstoßen von Kristallisationsgebieten von Form I und II Anteile von II in I umgewandelt wurden.

Sämtliche mögliche Umwandlungen gehen schon bei Zimmertemperatur vor sich, und zwar umso rascher, je weiter die Schmelzpunkte der Modifikationen auseinander liegen. Demnach erfolgt am langsamsten die Umwandlung von III in II, am raschesten die von

IV in I. Trotzdem ist der Schmelzpunkt der Modifikation IV wesentlich leichter zu bestimmen als jener der Modifikation III, da IV verhältnismäßig häufig unverändert geschmolzen werden kann, während beim Erhitzen von III gewöhnlich die Bildung von Keimen der Modifikation I oder II erfolgt und durch einsetzende Metamorphose die Beobachtung des Schmelzpunktes unmöglich gemacht wird. Um die Schmelzpunkte der metastabilen Modifikationen bestimmen zu können, empfiehlt es sich unmittelbar nach dem Erstarren zu schmelzen, denn nach längerem Liegen zeigen infolge irgendwelcher Keimbildung oder Animpfung die Modifikationen III und IV immer, Modifikation II oft beim Erwärmen eine Umwandlung in stabilere Formen.

Modifikation I und II können auch durch Mikrosublimation gewonnen werden, und zwar erhält man unter vermindertem Druck (zwischen 15—30 mm Hg) bei etwa 60° und 3 mm Sublimationsabstand schöne stengelige und nadelförmige stabile Kristalle, bei der gleichen Temperatur, 6 mm Sublimationsabstand und normalem Druck spießförmige Kristalle der Modifikation II.

Benzidin.

Weygand (11) beobachtete drei Modifikationen des Benzidins: I mit F. 128°, II F. 125° und III F. 122° und erklärt daraus die stark voneinander abweichenden Literaturangaben über den Schmelzpunkt der Substanz.

Wir stellten bei unseren Mikroschmelzpunktbestimmungen insgesamt fünf Modifikationen des Benzidins fest:

Modif.	F.	entsteht:
I	129°	aus II, III, IV u. V durch Impfung; durch Sublimation
II	125°	aus Schmelzen; aus III, IV und V; durch Sublimation
III	120.5—121°	aus Schmelzen
IV	116.5—117°	aus V
V	nicht bestimmbar	aus Schmelzen

Schön ausgebildete Einzelkristalle der Modifikation I und II erhält man durch Mikrosublimation. Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung sublimiert das Benzidin träge in Form von Tröpfchen. Zur Gewinnung von Kristallen sublimierten wir bei

ungefähr 125°, 3 mm Sublimationsabstand und vermindertem Druck (15 mm Hg). Modifikation I entsteht bei dieser Versuchsanordnung, wenn man das als Rezipient dienende Deckglas auf ungefähr 100° hält und $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang sublimiert. Modifikation II bildet sich bei gleicher Versuchsanordnung, aber Kühlung des Rezipienten und einer Sublimationsdauer von etwa 10 Minuten. Die Kristalle der Modifikation I sind kurz, vieleckig und stark lichtbrechend (Tafel II, Abb. 1), die der Modifikation II stengelig, schiefwinkelig (Tafel II, Abb. 2). Die Modifikationen III, IV und V konnten wir durch Sublimation nicht erhalten.

Aus Schmelzen erhielten wir beim Erstarren primär die Modifikationen II, III und V. Modifikation IV entsteht wahrscheinlich nicht primär, sondern durch Umwandlung aus V. Die Schnelligkeit des Abkühlens hat wenig Einfluß auf die Ausbildung der einen oder anderen Modifikation. Wir beobachteten nur, daß sehr langsames Abkühlenlassen die Bildung der Modifikationen III—V ungünstig beeinflußt. Wenn man in mikroskopischen Präparaten mehrere Benzidinpartikelchen so schmilzt, daß getrennt voneinander liegende Schmelztröpfchen entstehen, so erstarren beim Abkühlen ca. $\frac{1}{20}$ der Schmelztröpfchen zu Modifikation V bzw. IV, ungefähr $\frac{1}{4}$ zu Modifikation III und alle übrigen zu Modifikation II. Die stabile Modifikation I ist durch Abkühlen allein aus der Schmelze nicht zu erhalten, da bei einer Temperatur zwischen 127 und 125° ein spontanes Erstarren nicht erfolgt, bei stärkerer Unterkühlung aber stets metastabile Formen auftreten.

Schmilzt man einen zu einer Modifikation II, III, IV oder V erstarrten Schmelztropfen neuerdings, so entsteht bei abermaligem Erstarren meistens wieder die gleiche Modifikation, zu der der Tropfen das erste Mal erstarrt war. Man kann diesen Vorgang öfter wiederholen; er ist fast völlig unabhängig von der Geschwindigkeit des Abkühlens. Auch wenn die Schmelze bis auf ungefähr 200° überhitzt wurde, um etwaige Keime sicher zu zerstören, trat diese Erscheinung auf. Möglicherweise ist die Entstehung einer ganz bestimmten metastabilen Modifikation auf die Anwesenheit von unkontrollierbaren Spuren irgendwelcher fremder Stoffe zurückzuführen.

Die aus den Schmelztropfen erstarrten instabilen Modifikationen weisen ein ziemlich charakteristisches Bild auf:

Modifikation II erstarrt strahlig von einem Punkt aus, der meist innerhalb des Schmelztropfens oder seltener in seiner Peripherie liegt. Kurz nach dem Erstarren entstehen durch Auslösung von Spannungen innerhalb der Kristallstrahlen Querrisse, die bei Modifikation III stets fehlen. Abb. 3 auf Tafel II zeigt einen derartigen zu Modifikation II erstarrten Schmelztropfen. Manchmal besitzt ein solcher Schmelztropfen auch zwei oder drei Kristallisationszentren. Das ist dann der Fall, wenn sich, bevor sich die Kristallisation von einem Zentrum aus durch den ganzen Tropfen ausbreiten konnte, an einer anderen Stelle ebenfalls ein Kristallisationszentrum bildet. Die Schnittlinie dieser Kristallisationsgebiete sieht dann sägeartig verzahnt aus.

Erstarrt ein Schmelztropfen zu Modifikation III, so fehlt meist ein derartiges Kristallisationszentrum, in dem sich die Kristallstrahlen treffen (Abb. 4). Die Anordnung dieser Kristallstrahlen sieht eher hyperbolisch aus. Sie sind an ihrem Ursprung zum Großteil leicht gekrümmt und strahlen erst gegen die Tropfenperipherie hin gerade aus. Die einzelnen Kristallstrahlen sind enger und geben so der Kristallmasse ein mehr feinfaseriges Gefüge. Durch ihre Krümmung entstehen Verfilzungen. Querrisse in den Strahlen fehlen.

Modifikation IV entsteht stets oberhalb 45° aus Modifikation V durch Umwandlung. Ob sie auch primär aus der Schmelze entsteht, konnte nicht sicher festgestellt werden. In einigen Fällen wurde zwar dieser Eindruck erweckt, doch dürfte sich auch in diesen Fällen zuerst Modifikation V gebildet haben, die jedoch, bevor sie größere Ausdehnung annehmen konnte, der Metamorphose in Modifikation IV verfiel. Von den Grenzen dieses umgewandelten Kristallisationsgebietes strahlte dann die Modifikation IV in die übrige Schmelze aus und erweckte so den Eindruck einer primären Kristallisation zu Modifikation IV. Solche erstarrte Schmelztropfen zeigen neben den umgewandelten dunkleren Stellen das Bild einer in diese ohne scharfe Grenze übergehenden hellen Kristallscheibe. Meistens aber setzt die Umwandlung zu Modifikation IV erst nach dem vollständigen Erstarren zu Modifikation V ein. Diese Umwandlung bleibt erst bei ca. 45° stehen und tritt ober dieser Temperatur stets ein. Deshalb läßt sich der Schmelzpunkt der Modifikation V auch nicht bestimmen. Wenn es gelingt, die Tem-

peratur der Kristallmasse unter 45° herabzubringen, bevor die ganze Masse umgewandelt ist, so kann man Teile unveränderter Modifikation V erhalten. Abb. 5, Tafel III zeigt einen zu Modifikation V erstarrten Schmelztropfen in diesem Stadium. Man sieht die ähnlich wie Modifikation II strahlig erstarrte Kristallmasse der Modifikation V und links und rechts bereits zu Modifikation IV umgewandelte Anteile. Wird nun über 45° erhitzt, so greift die Umwandlung rasch um sich und diese farnartigen Anteile der Modifikation IV breiten sich schnell fächerförmig über die gesamte kristallisierte Fläche aus. Derartig vollständig in Modifikation IV übergeführte Schmelztropfen erkennt man an ihrer geringeren Lichtdurchlässigkeit und ihrer vollkommen regellos angeordneten Kristallmasse.

Schmilzt man nun möglichst bald nach der Umwandlung, so ergibt sich der Schmelzpunkt 116,5—117°, also der Schmelzpunkt der Modifikation IV. Bisweilen gelingt es auch, das Gleichgewicht zwischen Modifikation IV und Schmelze einzustellen. Die restlichen Kristalle wachsen meist zu derben Balken mit spitzen Basen heran. Ist so der ganze Tropfen von einem oder nur wenigen restlichen Kristallen aus wieder zu Form IV erstarrt, so zeigt er das Bild einer hellen, großflächigen Kristallscheibe.

Läßt man aber die Modifikation IV anstatt sie zu schmelzen einige Zeit lang liegen, so bilden sich in der Kristallmasse Risse, die wieder die Entstehung von Keimen der Modifikation II anzeigen. Abb. 6 zeigt das Präparat in diesem Zustand, also nach Erhitzen auf ca. 45°, vollständiger Umwandlung in Modifikation IV und Liegenlassen, so daß sich Risse bildeten.

Erhitzt man nun ein derartiges Präparat, so setzt bei ca. 75° wieder eine Umwandlung ein, die ähnlich der ersten vor sich geht und auch das Bild wenig verändert. Nach dieser neuerlichen Umwandlung ist nur die Kristallstruktur etwas anders und die Risse vermehrt und vertieft. Abb. 7 zeigt das Präparat nach dieser Umwandlung in Modifikation II, wie man durch den Schmelzpunkt von 125° feststellen kann. Die Umwandlung hat also von Modifikation IV unmittelbar zu Modifikation II geführt. Die Umwandlung von Modifikation IV in III scheint auszubleiben, wenigstens konnte sie trotz zahlreicher Versuche nicht sicher beobachtet werden.

Die weitere Umwandlung in die stabile Form kann nur mehr durch Impfen erreicht werden. Am besten löst man zu diesem Zwecke das Deckglas vorsichtig vom Objektträger ab, ohne die Kristallmasse zu verletzen, infiziert sie mit einem Stäubchen stabilen Benzidins und erhitzt. Die dritte Umwandlung erfolgt nun ab ca. 105° und breitet sich balkenförmig über die Kristallfläche aus. Abb. 8 zeigt nun wieder denselben erstarrten Schmelztropfen während der Umwandlung in Modifikation I. In der Mitte des auf der Abb. 8 etwa 2,5 cm breiten von links oben nach unten Mitte ziehenden Streifens, der die bereits in die stabile Form umgewandelte Zone begrenzt, sieht man noch als schwarzes Fleckchen das zur Impfung dorthin gebrachte Partikelchen stabilen Benzidins liegen, das diese Umwandlung verursachte. Nach vollständiger Umwandlung erfolgt nunmehr das Schmelzen bei 129°, also dem Schmelzpunkt der stabilen Form.

Versucht man einen zu Modifikation III erstarrten Schmelztropfen unverändert zu schmelzen, so gelingt dies meist nicht, da gewöhnlich ab ca. 100° eine scheinbar spontane Umwandlung in Modifikation II erfolgt. Diese Umwandlung durchzieht die Kristallfläche mit sich von einem Punkte, meistens irgendwo vom Rande aus, verschiebenden Kanten. Die Ursache dieser Umwandlung findet man häufig darin, daß während des Abkühlens von den Rändern des Tropfens kleine Teilchen wegsublimierten, sich am Deckglas als Sublimationströpfchen niederschlugen und schließlich zu Modifikation II erstarrten. Durch Heranwachsen an die obere Tropfenperipherie verursachen sie dann bei neuerlichem Erhitzen die Umwandlung. Da diese winzigen Tröpfchen immer später erstarren als der eigentliche Schmelztropfen, so gelingt es leicht dadurch die Modifikation III zu schmelzen, daß man gleich nach dem Erstarren des Schmelztropfens wieder erhitzt. Dadurch verhindert man auch meistens die Bildung von Keimen der Modifikation II innerhalb der Kristallmasse. Modifikation III weist, wie schon gesagt, den F. 120,5—121° auf. Aus dem Gleichgewicht wachsen die Restkristalle zu schwach schiefwinkeligen Nadeln und Stengeln heran.

Modifikation II schmilzt stets, ohne sich umzuwandeln, bei 125°. Aus dem Gleichgewicht wachsen die Restkristalle ähnlich der Modifikation III, aber zu etwas derberen und schiefwinkeligen, stengel-

förmigen Kristallen. Impft man einen primär zu Modifikation II erstarrten Schmelztropfen mit einem Partikelchen stabilen Benzidins, so erfolgt die Umwandlung in die stabile Form in gleicher Weise wie oben beschrieben. Aus dem Gleichgewicht bilden sich derbe Balken, die ebenfalls schiefwinkelige oder stumpfpyramidale Basen haben.

Weygand (11) schreibt, daß ein zu Modifikation III erstarrtes und auf Zimmertemperatur abgekühltes Präparat sich beim Erhitzen auf Temperaturen über 100° binnen kurzem in die stabile Form umwandelt. Bei diesem Vorgehen erzielten wir nur eine Umwandlung von Modifikation III in II, die auch nach wochenlangem Liegen stets unverändert bei 125° geschmolzen werden konnte. Eine Umwandlung einer metastabilen in die stabile Modifikation gelang uns nur durch Impfen.

Bemerkenswert ist noch das Verhalten des Benzidinmonohydrates unter dem Mikroskop. Im zugeschmolzenen Röhrchen wurden dieselben Erscheinungen festgestellt, wie sie Le Fevre (12) beschrieben hat. Unter dem Mikroskop zeigt sich jedoch, daß das Benzidinhydrat sein Kristallwasser nicht erst bei 100° sondern bereits ab ca. 45° abgibt, wobei die anfänglich durchscheinenden Kristallblättchen unter Wahrung ihres ursprünglichen Habitus lichtundurchlässig werden und in Kristallaggregate der wasserfreien Form übergehen. Zwischen 110—120° bemerkt man an vielen Kristallblättchen eine Umwandlung, die von irgendeinem Punkt des Blättchens aus mit scharfen Kanten fortschreitet und das schwarz erscheinende Kristallaggregat aufhellt. Diese umgewandelten Kristalle schmelzen nun bei 129°, entsprechen also der stabilen Form des Benzidins. Unumgewandelte und bis zum Schmelzpunkt schwarz bleibende Blättchen schmelzen entweder bei 125°, entsprechen also der Modifikation II oder sie schmelzen auch bei 129°, d. h. aus dem Monohydrat hat sich direkt ein mikrokristallinisches Aggregat der stabilen Form gebildet. Das Monohydrat liefert also beim Verlust des Kristallwassers teils die stabile Form, teils Modifikation II. Meistens enthalten aber diese instabilen Kristallaggregate Keime der stabilen Form und bei der Umwandlung verlieren nun diese wasserfreien Blättchen das Aussehen eines mikrokristallinischen Aggregates, werden wieder hell

und durchscheinend, behalten aber den äußeren Habitus des Monohydrates bei.

Zusammenfassung.

Zum Zwecke einer einfach durchzuführenden Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen werden die Mikroschmelzpunkte bestimmt. Dabei werden immer wieder neue Modifikationen von Stoffen gefunden, bei denen eine Polymorphie bisher nicht bekannt war, oder weitere neue Modifikationen von schon als polymorph bekannten Substanzen.

Die Kenntnis dieser spontan ohne besondere Kunstgriffe auftretenden Modifikationen unterstützt die mikroskopische Diagnose und schützt vor Irrtümern.

Die Arbeitsweise wird genau beschrieben.

Beim Benzil wurden drei Modifikationen mit den Mikro-F. F. 95°, 41,5° und ungefähr 27° beobachtet.

Das 8-Oxychinolin tritt in vier Modifikationen auf mit folgenden Mikro-F. F. 73,5°, 65°, 57—58° und 38—39,5°.

Beim Benzidin wurden fünf Modifikationen beobachtet, die Mikro-F. F. sind 129°, 125°, 120,5—121°, 116,5—117°; bei Modifikation V war der Schmelzpunkt nicht bestimmbar.

Literatur.

1. L. u. A. Kofler, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie, Wien u. Leipzig 1936.
2. A. Kofler u. A. Hauschild, Ztschr. physiol. Chem. **224**, 150 (1934); Mikrochemie **15**, 55 (1934).
3. L. Kofler, Mikrochemie **22**, 241 (1937).
4. C. Weygand, Angew. Chemie **49**, 243 (1936).
5. G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1923.
6. L. u. A. Kofler, Mikrochemie **9**, 45 (1931).
7. R. Fischer u. A. Kofler, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **270**, 207 (1932).
8. L. Kofler u. W. Dernbach, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **270**, 153 (1932).
9. L. Kofler u. A. Kofler, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **271**, 387 (1933).
10. R. Fischer, Mikrochemie **15**, 247 (1934).
11. C. Weygand, Ztschr. f. ges. Naturwiss. **1937**, S. 408.
12. Le Fevre, Journ. Soc. chem. Ind. **46**, 209 (1937). Nach Chem. Zentralbl. 1927, II, 818.

L. Kofler u. **E. Lindpaintner**, Mikroskopische Untersuchungen an polymorphen Substanzen.

Vergr. 120 fach.

Benzidin.

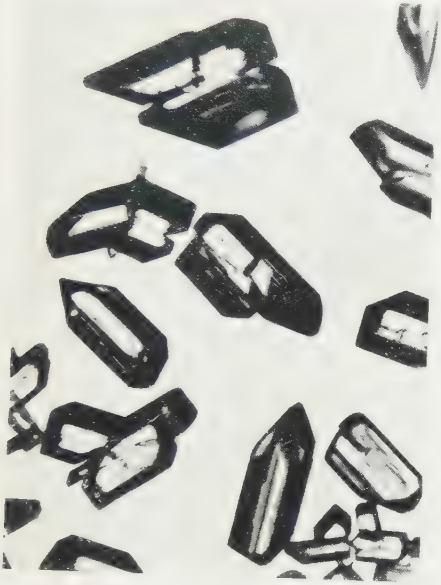


Abb. 1. Sublimate der Modif. I, F. 129°.

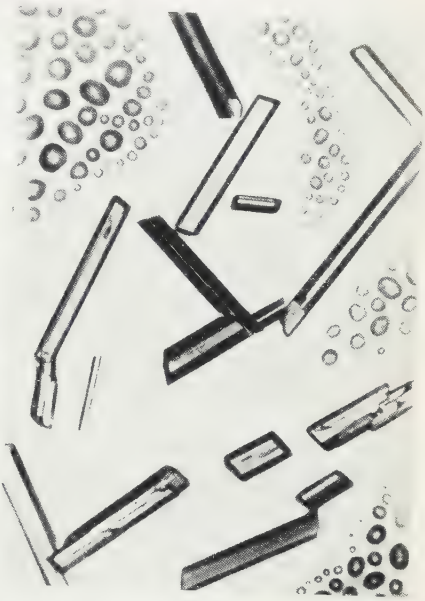


Abb. 2. Sublimate der Modif. II, F. 125°.

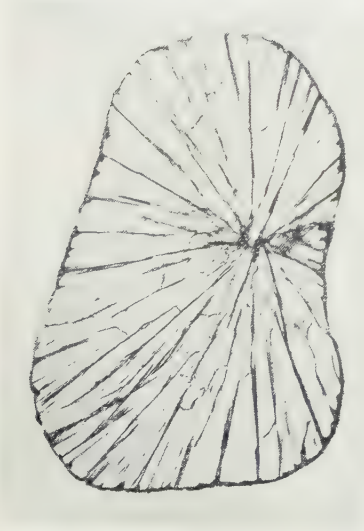


Abb. 3. Zu Modif. II erstarrter Schmelztropfen, F. 125°. Grobstrahliger Sphärolith.

Abb. 4. Zu Modif. III erstarrter Schmelztropfen, F. 120.5—121°. Feinstrahliger Sphärolith.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

A Micro Titrimetric Dry Combustion Method for Carbon.

By

Richard B. Schmitt, S.J., and Joseph B. Niederl.

Contribution from the Departments of Chemistry of Loyola College, Baltimore, Md. and of the Washington Square College, New York University, New York, N. Y., U. S. A.

(Eingelangt am 3. Jänner 1938.)

Introduction

Difficulties inherent in the micro carbon and hydrogen method as originally devised by Pregl [1, 2] have lead to numerous attempts at improvements. These attempts can be classified as following two general trends. The one deals with improvements involving suitable modification of the original method in whole or part, and without radically changing either the design of the apparatus or the general procedure. The investigations of Boetius [3], Friedrich [4], Niederl [5, 6], Weygand [7], and numerous others may be mentioned in this connection. The other trend involves radical departure from the original method. The catalytic combustion

---

[1] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Third Ed., J. Springer, Berlin, 1930; pp. 21—90.

[2] H. Roth and E. B. Daw, Quantitative organic microanalysis of Fritz Pregl, P. Blakiston's Son and Co., Philadelphia, Pa., 1937; pp. 15—68.

[3] M. Boetius, Über die Fehlerquellen in der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl, Verlag Chemie, Berlin, 1931.

[4] A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, F. Deuticke, Leipzig and Wien, 1933, pp. 17—54.

[5] J. B. Niederl and R. T. Roth, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 272 (1934).

[6] J. B. Niederl and V. Niederl, Micromethods of quantitative organic elementary analysis, J. Wiley and Sons, New York, N. Y., 1938; pp. 80—117.

[7] C. Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1931; pp. 70—163.

method of DENNSTEDT [8] and FRIEDRICH [4], the titrimetric method of LINDNER [9], the gas-volumetric method of KROGH [10], BALL, HUFFMAN and DEGERING [11], the gravimetric barium carbonate method of NIEDERL and MEADOW [12], the combustion in nitrogen by NIEDERL and WHITMAN [13], and finally the wet combustion method of LIEB and KRAINICK [14] are typical of this tendency.

This article deals with an attempt to combine existing methods belonging to both trends in a suitable procedure for the titrimetric determination of carbon in organic compounds. It is not generally recognized that a simple method for the quantitative determination of carbon and hydrogen would be of more practical importance in organic chemical research than a tedious but extremely precise procedure. High precision is required and justified only for the final analysis of new substances after they have been obtained in an appropriate state of purity. A simple method, even if of lesser precision, would be a great aid in the identification of intermediates or of the fractions in isolation procedures. Such a method would further be useful for the analysis of the successive products obtained in the purification of an unknown substance. It would serve as a continous control in organic research to indicate whether a given reaction or extraction had taken place in the right direction and whether the expenditure of time and effort for further purification appear warranted or not.

With these considerations in view, it was regarded as being worth while to investigate the possibility of devising a combustion method which would be suitable as a research tool and at the same time as simple as possible. A combination of dry combustion [5, 6] with the titrimetric determination of the carbon dioxyde [9, 14]

---

[8] M. DENNSTEDT, Ztschr. analyt. Chem., **42**, 417 (1903).

[9] J. LINDNER, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Berlin, 1935.

[10] A. KROGH, Biochem. Ztschr. **221**, 247 (1930).

[11] T. Z. BALL, H. C. HUFFMAN and E. F. DEGERING, Rochester Meeting of the Am. Chem. Soc., Sept. 9, 1937.

[12] J. B. NIEDERL and J. R. MEADOW, Mikrochemie, **9**, 350 (1931).

[13] J. B. NIEDERL and J. B. WHITMAN, Mikrochemie, **11**, 274 (1932).

[14] H. LIEB and H. G. KRAINICK, Mikrochemie, **9**, 367 (1931); **10**, 99 (1932).

seemed to constitute the first step in the desired direction [15]. The dry combustion has proved suitable for routine work and the titrimetric determination of the carbon dioxide has the advantage of rendering the method free from the influences of climatic conditions. For further simplification it was decided to dispense with the determination of hydrogen.

Apparatus

The combustion train consists of an oxygen tank with proper reducing valves, the pressure regulator, the preheater, the bubble counter, and the combustion tube. The filling of the tube is the same as suggested by PREGL [1,2] except that a platinum wire gauze precedes the oxidation filling.

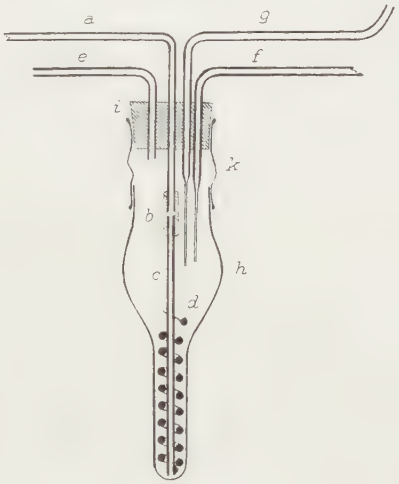


Fig. 1. Titration Vessel.

The absorption apparatus consists of an anhydrone tube (Plate IV) and the apparatus for the absorption and titration of the carbon dioxide. The anhydrone tube is connected to the combustion tube by means of a one-hole rubber stopper (11 mm. diameter) which fits into the opening of the former tube. The outlet of the anhydrone tube leads directly into the titration

[15] R. B. SCHMITT and J. B. NIEDERL, Rochester Meeting of the Am. Chem. Soc., Sept. 9, 1937.

vessel *h* (Figure 1). The latter is made of Pyrex glass and has a length of 11 cm. The opening is 3 cm. in diameter and the titration vessel attains a maximum diameter of 4 cm. at a distance 3 cm. below the rim. The narrow part of the titration vessel is 5 cm. long and has an outer diameter of 1.3 cm. The gases resulting from the combustion enter through the outlet *a* of the anhydrone tube which is connected to the inlet tube *c* (2 mm. bore and 11 cm. length) by means of a thin-walled rubber tubing *b*. The spiral *d* is made of a solid rod of Pyrex glass. It has 11 coils which must fit snugly to both the inlet tube and the wall of the narrow part of the titration vessel. The spiral rests on a small glass knob fused into the inlet tube as shown in the figure. The titration vessel is closed by means of a four-hole rubber stopper *i* (size 7, 4 cm. in diameter) and a rubber sleeve *k* of Gooch crucible tubing 6.5 cm. long, 2 cm. wide and 1 mm. thick. The tips *g* and *f* of the burets for standard acid and base terminate in very fine capillaries which extend into the wide portion of the titration vessel. The outlet tube *e* is connected with the Mariotte flask used for the control of the pressure in the combustion train.

Reagents

Hydrochloric acid, standard solution, 0.05 N. The content of one DeHaën Fixanal tube containing $^1/_{10}$ equivalent hydrochloric acid solution was rinsed into a 2-liter volumetric flask. Sixty grams of C. P. barium chloride were dissolved in one liter of distilled water and this solution was added to the above Fixanal solution. Distilled water was then added to bring the solution up to the 2-liter mark. After standing for 24 hours the solution was standardized with pure sodium carbonate previously dried at 300° C.

Barium hydroxide, standard solution, 0.1 N. Thirty-two grams of barium hydroxide (C. P., KAHLBAUM) and 20 g. C. P. barium chloride were introduced into a 2-liter ERLENMEYER flask. About 1.9 liters of hot distilled water were added and the turbid solution, protected by an ascarite tube, was allowed to stand for twenty-four hours, after which time it was filtered into a 2-liter volumetric flask. Distilled water was then

added to the clear solution to make exactly 2 liters. Its strength was then determined by titrating against the above standard solution of hydrochloric acid.

Phenolphthalein indicator solution, 2%. Two grams of phenolphthalein were dissolved in 100 ml. of ethyl alcohol. The solution is kept in a dropping bottle.

Neutral ethyl alcohol, 95%. To 0.5 liter of 95% ethyl alcohol two drops of the above phenolphthalein indicator solution were added and the alcohol titrated with 0.1 N sodium hydroxide until a permanent, faint, pink coloration was obtained. The alcohol is kept in a bottle provided with a rubber stopper carrying a 1 ml. dropping pipet graduated in 0.1 ml.

Procedure

First the titration vessel as well as the inlet tube together with the spiral are steamed out as in the micro carboxyl and KJELDAHL determination. Three to five milligrams of substance are then weighed to the nearest gamma in the usual way and introduced into the combustion tube. One tenth of a milliliter of neutral ethyl alcohol as well as two drops of the phenolphthalein indicator solution are introduced into the titration vessel. The inlet tube is then attached to the outlet of the anhydrone tube and the titration vessel is attached to the rubber sleeve which is left permanently on the rubber stopper. Before the vessel is attached, one must be certain that the buret tips, previously washed, are completely filled with the standard solutions. The stopcock at the MARIOTTE flask is opened and 50 ml. of oxygen are allowed to pass through the system. Then 8 ml. of the 0.1 N barium hydroxide solution are run into the titration vessel. After this the speed of the oxygen is so adjusted that not more than 3 ml. of oxygen per minute pass through the apparatus. Combustion is then begun as usual and takes about 20 minutes. For the sweeping out process the oxygen is permitted to pass through the system at the above rate for another 10 minutes. After this time the pressure regulator is adjusted to give a flow of 6 ml. of gas per minute and the sweeping out is continued, using 100 ml. of oxygen which requires approximately 17 minutes. Finally the

titration is carried out without stopping the flow of the oxygen. A permanent, faint, pink coloration denotes the endpoint.

Results

A few typical results are given below. They would indicate that this method in many cases approaches the accuracy and precision of the regular gravimetric dry combustion method.

Substance	Sample, mg	% C Found	% C calc.	% Error
1. Resorcinol	2.799	65.17	65.45	— 0.28
2. Resorcinol	2.595	65.25		— 0.20
3. Resorcinol	2.696	65.52		+ 0.07
4. Resorcinol	2.540	65.32		— 0.13
5. Benzoic Acid	2.625	68.80	68.88	— 0.08
6. Benzoic Acid	3.390	68.88		0.00
7. Benzoic Acid	2.694	68.73		— 0.15
8. Benzoic Acid	2.535	69.10		+ 0.22
9. Diphenyl	2.803	93.31	93.50	— 0.19
10. Diphenyl	3.445	93.24		— 0.26

Summary

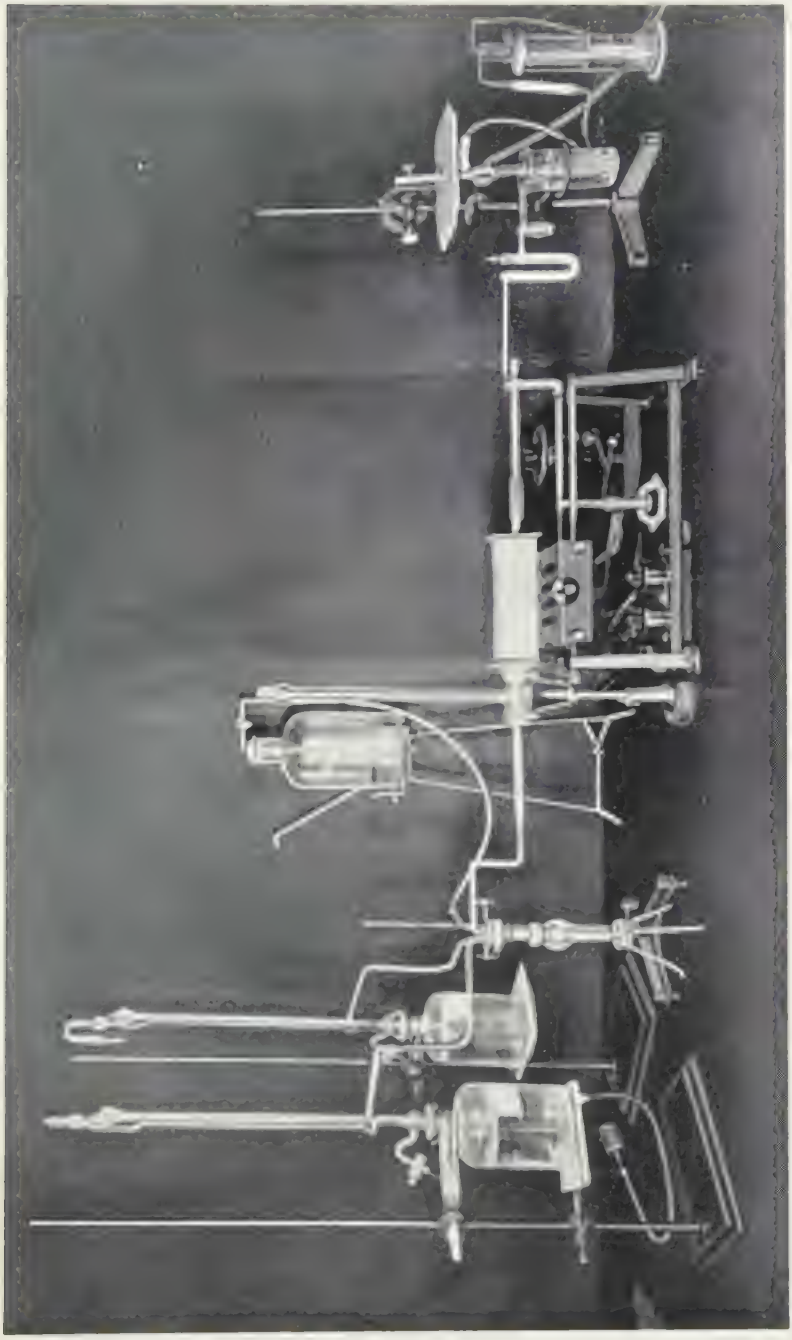
A micromethod for the determination of carbon is described which combines dry combustion in the usual manner with the titrimetric determination of the carbon dioxide. The method is simple and not dependent on climatic conditions, and the results approach the accuracy and precision of the customary gravimetric dry combustion method. Investigations are under way to make the method still more practicable [16].

Zusammenfassung.

Es wird eine Mikromethode für die Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Substanzen beschrieben, die die übliche trockene Verbrennung mit der maßanalytischen Bestimmung des Kohlendioxydes vereinigt, wodurch Unabhängigkeit von klimatischen Einflüssen erzielt wird. Die für die fortlaufende Überwachung wissenschaftlicher organischer Arbeit gedachte Methode ist einfach und die Genauigkeit der Resultate ist annähernd dieselbe als jene der üblichen Verbrennungsmethoden mit gravimetrischer Bestimmung des Kohlendioxydes. Versuche zur Vereinfachung und Erweiterung des praktischen Anwendungsbereiches sind im Gange [16].

[16] R. Nagel, M. Sc. Thesis, New York University, New York, N. Y.

R. B. Schmitt, S. J. and J. B. Niederl, A Micro Titrimetric Dry Combustion Method for Carbon.



Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

Sammelreferat.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Von

H. Sternberg.

(Eingelangt am 28. Dezember 1937.)

Sowohl in Bezug auf die Apparatur als auch in Bezug auf die Durchführung der Analyse, hat die Mikrokohlenstoff-Wasserstoffbestimmung seit ihrer Entstehung stets Abänderungen und wohl auch Verbesserungen erfahren. Diese Abänderungen, von den verschiedensten Autoren in den verschiedensten Zeitschriften publiziert, machen es dem Chemiker oft unmöglich, die Fortschritte der Mikro-CH-Bestimmung entsprechend seinen jeweiligen Bedürfnissen zu verwerten.

Das vorliegende Referat hat den Zweck, über die letzten Verbesserungen in der Mikro-CH-Bestimmung (und soweit es von Interesse ist, auch über deren Vorstufen) zu berichten. Darüber hinaus sollen aber auch die Arbeiten verschiedener Analytiker einander gegenübergestellt und dabei auftretende Widersprüche aufgezeigt werden.

Der besseren Übersicht wegen werden die Veränderungen auf dem Gebiet der Mikro-CH-Bestimmung nach folgendem Schema besprochen:

A. Diejenigen Verbesserungen, die auf die ursprüngliche Pregl-sche Apparatur und Arbeitstechnik aufbauen und keine prinzipiellen Änderungen bedeuten;

B. diejenigen Verbesserungen, die prinzipielle Änderungen der Pregl'schen Apparatur oder Arbeitstechnik aufzuweisen haben.

I. Gaszuleitung und Katalysatorröhrchen.

A.

Die absolute Reinheit der für die Verbrennung verwendeten Gase ist eine selbstverständliche Voraussetzung für eine richtige Ana-

lyse. Zur Zeit der Einführung der Elementaranalyse, als die einzelnen Fehlerquellen noch nicht so genau untersucht waren wie heute, war man geneigt, fehlerhafte Zunahmen der Absorptionsapparate auf organische Verunreinigungen der Gase [Schlauchgas (1)] zurückzuführen und hatte verschiedene Methoden für die künstliche Alterung der Schläuche angegeben. Die Frage, ob und in welchem Maße organische Verunreinigungen aus den Zuleitungsschläuchen in die Verbrennungsapparatur gelangen, kann nach M. Boetius (2) und M. Lindner (3) zusammenfassend folgendermaßen beantwortet werden: Sowohl die von fabriksneuen als auch die von gealterten Schläuchen abgegebene Menge Schlauchgas übt keinen störenden Einfluß auf die Verbrennung aus. Von beiden Autoren wird jedoch die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß durch einen Materialfehler, durch ein abweichendes Fabrikationsverfahren der Schläuche oder durch schlechte Laboratoriumsluft, der durch das Schlauchgas bewirkte Fehler sich störend bemerkbar machen könnte.

Um diesen Fehlermöglichkeiten sicher vorzubeugen, wurde von F. Böck und K. Beaucourt (4) das sogenannte Katalysatorröhrchen eingeführt. Dieser kleine, inzwischen von A. Friedrich (5) und W. F. Bruce (6) modifizierte Apparat gehört heute zum feststehenden Inventar einer kompletten Mikroverbrennungsapparatur.

II. Druckregler und Blasenzähler.

A.

Druckregler und Blasenzähler haben den Zweck, eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit zu gewährleisten, so daß etwa 4 ccm Gas in einer Minute den Querschnitt des Systems passiert, und die Veränderungen während der Verbrennung anzuzeigen. An dieser Vorrichtung ist der Dreiweghahn, der Druckregler und Blasenzähler verbindet, von Boetius (B. 33) einfach, dem praktischen Bedürfnis entsprechend, abgeändert worden. Die Vorteile dieses Hahnes sind: 1. eine Kommunikation der einzelnen Leitungen ist auch bei einer leichten Beschädigung des Hahnkückens nicht möglich, und 2. läßt sich die völlige Abstellung des Gasstromes durch 90°-Stellung der Hahnbohrungen leichter und sicherer bewerkstelligen als durch die Zwischenstellung des T-förmigen Modelles.

B.

Zur Messung der Gasgeschwindigkeit hat A. Friedrich (5) an Stelle von Blasenzähler und Druckregler einen neuen Apparat, den sogenannten Strömungsmesser, eingeführt. Bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit (in unserem Falle 4 ccm Gas in der Minute) stellt sich je nach der Eichung des Apparates die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des U-Rohres auf eine bestimmte, auf der Skala genau ablesbare Niveaudifferenz ein. Jede Beschleunigung oder Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit wird durch eine Vergrößerung oder Verringerung der Niveaudifferenz registriert. Die Vorteile dieses Apparates sind: 1. Raumersparnis und größere Stabilität, da Druckregler und Blasenzähler fortfallen, 2. gestattet diese Vorrichtung dem Experimentator mit einem Blick die Strömungsgeschwindigkeit zu kontrollieren und, was gerade während der eigentlichen Verbrennung sehr wichtig ist, seine ganze Aufmerksamkeit auf die Substanz zu richten, ohne durch Kontrolle der Blasengeschwindigkeit kostbare Zeit zu verlieren.

III. Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure.

A.

Vollkommen quantitative Absorption bei größter Kapazität ist eine Forderung an das Absorptionsmittel, die bei dem früher verwendeten Kalziumchlorid und Natronkalk nicht erfüllt waren.

Auf die Unzulänglichkeit des Kalziumchlorids und die dadurch bedingten Fehlerquellen ist bereits von Boetius (B. 76—78) hingewiesen worden. Die Tatsache allein, daß 1 Liter bei Zimmertemperatur über Kalziumchlorid getrocknete Luft (L. 69) noch 0,18 mg Wasser enthält und daher eine richtige Analyse nur auf dem Kompensationswege möglich ist, genügt, um das Kalziumchlorid als ein für die Mikroanalyse wenig geeignetes Absorptionsmittel zu charakterisieren. An Stelle des Kalziumchlorid wurde von Boetius (B. 78) Phosphorpentoxyd und von Lindner (L. 72) Bariumoxyd eingeführt. Diese Trocknungsmittel besitzen gegenüber Kalziumchlorid folgende Vorteile: 1. vollständige Absorption, 2. Unabhängigkeit der Absorptionswirkung von der Temperatur, 3. der Erschöpfungsgrad des Präparates ist deutlich erkennbar

(beim Phosphorpentoxyd an dem bekannten sirupösen Aussehen, beim Bariumoxyd an dem Zerfall in ein lichtes Pulver). In letzter Zeit wurde das Phosphorpentoxyd durch das wasserfreie Magnesiumperchlorat, in Amerika unter dem Namen Anhydrone bekannt, verdrängt. Die Wirksamkeit dieses Präparates wird durch die Versuche von H. Willard und G. F. Smith (7) illustriert: 9,5 g Magnesiumperchlorat auf eine Schichtlänge von etwa 10 cm verteilt und bei einer Gasgeschwindigkeit von 5 Liter in der Stunde, absorbierten aus einem bei 25° mit Feuchtigkeit gesättigten Luftstrom so quantitativ alles Wasser, daß ein angeschlossenes Phosphorpentoxydrohr keine wägbare Gewichtszunahme zeigte. Diese Absorptionsfähigkeit behielt das Magnesiumperchlorat bis zu einer Wasseraufnahme von 5,23 g, das sind nahezu 60% seines Gewichtes, bei. Es muß betont werden, daß diese Daten nur für das wasserfreie Magnesiumperchlorat gelten. Das Magnesiumperchlorat $+ 3\,H_2O$ läßt unter den gleichen Bedingungen bereits wägbare Mengen von Wasser passieren (etwa 60 γ auf 1 Liter Luft). Der Widerspruch, der darin zu liegen scheint, daß einerseits das wasserfreie Magnesiumperchlorat bis zu 60% seines Gewichtes quantitativ alles Wasser absorbiert, während anderseits das Magnesiumperchlorat + 3 aqu., welches ja nur rund 24% Wasser enthält, nicht mehr dazu befähigt ist, muß so erklärt werden, daß zur vollständigen Absorption der vom Trihydrat und den höheren Hydraten nicht mehr zurückgehaltenen Spuren von Wasser am Ende der Absorptionsschichte eine, wenn auch nur geringe Menge wasserfreien Magnesiumperchlorates vorhanden sein muß.

Das Magnesiumperchlorat besitzt gegenüber Phosphorpentoxyd folgende Vorteile: 1. Die Menge Wasser, die von der gleichen Gewichtsmenge Trockenmittel gebunden wird, ist beim Magnesiumperchlorat bedeutend höher als beim Phosphorpentoxyd. 2. Das Magnesiumperchlorat wird bei der Behandlung nicht klebrig und kontrahiert sein Volumen bei der Absorption von Feuchtigkeit, so daß eine Verlegung des Gasweges nicht möglich ist.

Auf Grund der genannten Vorteile ist es erklärlich, daß das Magnesiumperchlorat eine immer größere Verbreitung gefunden hat und heute in der Mikroelementaranalyse das Absorptionsmittel für Wasser darstellt.

Auch der früher für die Absorption der Kohlensäure verwendete

Natronkalk konnte sich in der Mikroanalyse nicht behaupten und wurde durch den Natronasbest (Ascarite) vollkommen verdrängt. Die weitaus größere Kapazität — Natronasbest vermag $^1/_5$ bis $^1/_3$ seines Gewichtes an Kohlensäure ohne Gefahr einer unvollständigen Absorption zu binden (L. 66) —, sowie die Möglichkeit, die Erschöpfung des Präparates (Umschlag von schmutziggrau in weiß) zu erkennen, würden allein genügen, dem Natronasbest den Vorzug zu geben. Ein weiterer Vorteil jedoch, der erst durch LINDNER mit Sicherheit festgestellt wurde, besteht darin, daß auch vollständig trockener Natronasbest aus einem absolut trockenen Gasstrom die Kohlensäure quantitativ zu absorbieren imstande ist. Dadurch entfällt die heikle Prozedur der Befeuchtung, sowie die damit verbundene Unsicherheit (B. 80) und Diskussionen über den für die quantitative Absorption notwendigen Feuchtigkeitsgehalt des Präparates sind von vornherein gegenstandslos.

Es ist leicht verständlich, daß auf Grund der genannten Vorteile heute fast ausschließlich Magnesiumperchlorat und Natronasbest als Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure verwendet werden.

IV. Glasqualität und Dimensionierung des Verbrennungsrohres.

A.

Die für das Verbrennungsrohr heute fast ausschließlich verwendete Glassorte ist das Supremaxglas der Firma SCHOTT und Gen. Jena. Seine Schwerschmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen machen es für die Mikro-Elementaranalyse in hohem Maße geeignet (8) (B. 40), (L. 81). Es muß jedoch vor einem allzu starken Glühen des Verbrennungsrohres über das vorgeschriebene Maß gewarnt werden, da nach den Angaben LINDNERS (L. 84) ein Supremax-Rohr von 0,8 mm lichter Weite in einer Länge von 20 cm mit Langbrennern erhitzt anfangs rund 30 γ, später dann rund 10 γ Wasser in der Stunde abgibt (LINDNER machte diese Untersuchungen an Rohren mit 13—14 mm lichter Weite und erhielt 50 bezw. 20 γ Wasser, woraus sich nach Umrechnung auf 0,8 mm lichte Weite die obigen abgerundeten Daten ergeben). Die nach LINDNER (L. 84) bei normalem

Erhitzen abgegebene Menge von durchschnittlich 3 γ in der Stunde dürfte bei der Analyse kaum ins Gewicht fallen.

F. Pregl (8) gibt für die Länge des Rohres 400 mm und für seinen äußeren Durchmesser 9,5—10,5 mm an; der Schnabel soll eine Länge von 20 mm und einen äußeren Durchmesser von 3 bis 3,5 mm besitzen. Boetius (B. 42) präzisiert die Angaben Pregls dadurch, daß er 1,0 mm für den inneren Durchmesser des Schnabels angibt und auf die Bedeutung der lichten Weite des Verbrennungsrohres hinweist. Bei gegebener Gasgeschwindigkeit bestimmt nämlich die Größe der lichten Weite die lineare Stromgeschwindigkeit. Nun ist aber bei der Verflüchtigung der Substanz die lineare Stromgeschwindigkeit maßgebend dafür, ob ein Zurückdiffundieren der Dämpfe eintreten kann oder nicht. So konnte Boetius zeigen, daß bei Testanalysen mit Anthrachinon bei einer linearen Stromgeschwindigkeit von 6,72 cm in der Minute die Substanz hinter das Schiffchen zurücksublimierte, während dies bei einer linearen Stromgeschwindigkeit von 8,24 cm in der Minute nicht der Fall war. Man wird daher immer darauf achten müssen, daß die Volumsgeschwindigkeit, die man am geeichten Blasenzähler ablesen und mit Hilfe des Druckreglers regulieren kann, so auf die lichte Weite des Verbrennungsrohres abgestimmt ist, daß eine lineare Stromgeschwindigkeit von rund 8 cm in der Minute erreicht wird. Eine lineare Gasstromgeschwindigkeit von rund 8 cm in der Minute wird bei der von Pregl vorgeschriebenen Volumsgeschwindigkeit von etwa 4 ccm in der Minute mit einem Rohr von 8 mm lichter Weite ermöglicht.

Die von Pregl angegebenen Dimensionen wurden mit Ausnahme von Lindner (L. 288) nur wenig geändert. So verwenden Boetius (B. 42) und Lieb (9) Rohre mit 450 mm Länge. Lindner dagegen teilt das Rohr in zwei Teile, von denen der eine zur Verflüchtigung, der andere zur Verbrennung der Substanz bestimmt ist. Der rückwärtige Teil des Rohres, in den das Schiffchen mit Substanz eingeschoben wird, ist 21—22 cm lang, von 7.5—8 mm lichter Weite und 10—11 mm äußerem Durchmesser. Der zweite Teil, der die Rohrfüllung aufnimmt, hat einen lichten Durchmesser von 13—14 mm und eine Länge von 22—23 cm. Durch diese Dimensionierung wird erreicht, daß das neben der Rohrfüllung im „Verbrennungsraum" vorhandene freie Gasvolumen 15 ccm beträgt.

während es im PREGL'schen Verbrennungsrohr nur etwa 2.75 ccm ausmacht. Diese Vergrößerung des Verbrennungsraumes wird immer dann von Vorteil sein, wenn die Verbrennung auf Kosten der Rohrfüllung nach Gleichung $3\,n\,CuO + (CH_2)_n = n\,CO_2 + + n\,H_2O + 3\,n\,Cu$ unter starker Volumsvergrößerung vor sich geht, wie dies bei rascher Verflüchtigung der Substanz oder bei Verbrennung im Stickstoffstrom der Fall ist. Denn in diesem Falle entstehen aus einem Volumen $(CH_2)_n$ verdampfter Substanz 2 n Volumina Verbrennungsprodukte. Vergegenwärtigt man sich, daß die Verbrennungsprodukte von 3 mg einer wasserstoffreichen Substanz $(CH_2)_n$ im erhitzten Rohr rund 30 ccm ausmachen, so ist leicht einzusehen, daß die Vergrößerung des Verbrennungsraums einen großen Vorteil bietet, weil bei einer plötzlichen Volumvermehrung die Gefahr der Zurückstauung des Gasstromes samt den weiteren Anteilen der verbrennbaren Substanz weit geringer ist, wenn der Verbrennungsraum die Verbrennungsprodukte aufzunehmen vermag, als wenn dies, so wie im PREGL-Rohr, nicht der Fall ist. Daß durch diese Dimensionierung des Rohres eine große Sicherheit für die vollständige Verbrennung gewährleistet wird, geht daraus hervor, daß 2 mg Anthracen oder 3 mg Anthrachinon mit Absicht plötzlich erhitzt und verflüchtigt werden konnten, ohne daß Anzeichen einer unvollständigen Verbrennung auftraten.

Eine bedeutende Verbesserung bedeutet die Zuführung des Gasstromes durch ein seitliches Ansatzrohr (10). Abgesehen von der größeren Stabilität, die dadurch erreicht wird und welche es gestattet, das U-Rohr mit dem Verbrennungsrohr durch einen Schliff zu verbinden, wird durch die Aufrechterhaltung des Gasstromes beim Öffnen des Verbrennungsrohres dem Eindringen von Laboratoriumsluft vorgebeugt. LINDNER (11) konnte zeigen, daß ohne seitliche Zuleitung des Gasstromes bei der Einführung des Schiffchens in das Verbrennungsrohr 0,02—0,04 mg Feuchtigkeit in die Apparatur eindringen können, unter Umständen also ein beträchtlicher Fehler im Wasserstoffwert herbeigeführt wird. Es wäre aber interessant, darüber hinaus festzustellen, ob nicht trotz Aufrechterhaltung des Gasstromes ein Eindringen von Feuchtigkeit, wenn auch in geringerem Maße, stattfindet, da durch das Einführen und darauffolgende Herausziehen des Glasstabes die Kon-

tinuität des Gasstromes doch gestört wird. A. Friedrich (12) hat festgestellt, daß Blindversuche, bei welchen das Verbrennungsrohr nicht geöffnet wurde, und solche, bei welchen es geöffnet und ein kleines Substanzröhrchen eingeführt wurde, bisweilen sehr große Differenzen im Ergebnis aufweisen. Aus diesem Grunde zieht es der Autor vor, soweit es möglich ist (keine Flüchtigkeit der Substanz), nach dem Einführen der Substanz in den kalten Teil des Rohres erst fünf Minuten den gereinigten Gasstrom durchstreichen zu lassen (Entfernung der eingetretenen Zimmerluft), ehe die Absorptionsapparate angeschaltet werden.

V. Rohrfüllung.

A.

Die für die Rohrfüllung verwendeten Chemikalien haben den Zweck, die vollständige Oxydation der Substanz zu gewährleisten und eventuell auftretende Stickoxyde, Halogene oder Schwefelsäure zu binden, dürfen aber darüber hinaus keinen wie immer gearteten Einfluß auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte ausüben. Der Umstand, daß diese letzte Forderung in der Mikroelementaranalyse wenig berücksichtigt worden ist, hat die Sicherheit und Exaktheit der Mikroelementaranalyse stark beeinträchtigt. Erst die sorgfältigen und erschöpfenden Untersuchungen Boetius' (2), besonders aber Lindners (3) haben über die Fehler, welche von den einzelnen Füllmaterialien verursacht werden können, Klarheit gebracht.

Asbest. Vorschriftsmäßig mit Salzsäure oder Königswasser ausgekochter und geglühter Asbest hat keinen Einfluß auf die Kohlensäurebestimmung. Wird jedoch das Auskochen mit Säure unterlassen, so können 0.2 g Asbest (etwa die Menge, die bei einer Rohrfüllung einschließlich des Superoxydasbestes zur Verwendung gelangt) nach einstündigem Glühen noch 0,010 mg Kohlensäure in der Stunde abgeben (L. 99). Viel störender als bei der Kohlensäurebestimmung macht sich die Verwendung von Asbest infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften bei der Wasserstoffbestimmung bemerkbar. So können von 0,2 g vorschriftsmäßig gereinigtem und bis zu 58 Stunden im Verbrennungsrohr ausgeglühtem Asbest, der längere Zeit vor Staub geschützt aufbewahrt worden

war, nach neuerlichem $3^1/_2$stündigen Glühen in den folgenden 7 Stunden noch durchschnittlich 0,026 mg und in den weiter darauffolgenden 10 Stunden noch durchschnittlich 0,007 mg Wasser in der Stunde abgegeben werden (L. 101).

Diese Fehlerquelle, die bisher in der Mikroelementaranalyse nicht beachtet worden war, konnte von LINDNER (L. 104) dadurch behoben werden, daß er den gereinigten Asbest im Glühofen eine halbe Stunde über die Erweichungstemperatur von Supremaxglas erhitzte. Durch diese Behandlung verliert der Asbest praktisch vollkommen seine hygroskopische Eigenschaft, ohne eine Schädigung seiner mechanischen Beschaffenheit zu erleiden.

Kupferoxyd. Obwohl es naheliegend gewesen wäre, für Abweichungen in den Kohlenstoffwerten einen etwaigen Alkaligehalt der Kupferoxydfüllung verantwortlich zu machen, wurde dieser Fehlerquelle in der Mikroelementaranalyse lange Zeit keine Beachtung geschenkt. Erst LINDNER und BOETIUS haben auf diese Fehlerquelle mit allem Nachdruck aufmerksam gemacht. So konnten von LINDNER in 25 g (das ist die einer Rohrfüllung entsprechende Menge) körnigen Kupferoxyds „zur Analyse" durch Ausziehen mit Wasser und Titration desselben eine Alkalimenge nachgewiesen werden, deren gesamtes Aufnahmevermögen für Kohlendioxyd sich auf 12,5 mg belief (L. 109). Auch die von BOETIUS (B. 48) in einem drahtförmigen Kupferoxyd „zur Analyse" aufgefundene Menge von 0,00092% CaO würde, auf 25 g CuO berechnet, imstande sein, 0,2 mg Kohlendioxyd zurückzuhalten, also einen völlig untragbaren Fehler bewirken.

Daß tatsächlich, wie zu erwarten war, alkalihältiges Kupferoxyd einerseits lang anhaltende Blindwerte an Kohlensäure gab, andererseits nach dem Ausglühen die Ableitung von Kohlensäure verzögerte, konnte von LINDNER (L. 110) experimentell bestätigt werden. Ein wirksames Mittel, diesem Fehler vorzubeugen, besteht nach LINDNER (L. 108) in der Überführung der Alkalioxyde in Chromate durch Behandeln mit Ammonchromat und nachheriges Glühen. Außer durch einen Gehalt an Alkali kann das Kupferoxyd auch noch durch Kohlenstoff verunreinigt sein, der hartnäckig festgehalten wird. Man verbrennt diesen Kohlenstoff durch Glühen im offenen Tiegel, weil so die Entfernung des Kohlenstoffes viel rascher vor sich geht als durch Glühen im Verbrennungs-

rohr. Es muß jedoch sorgsam darauf geachtet werden, daß das Glühen im Tiegel über einer Flamme mit starker Luftzufuhr vorgenommen wird, da das Kupferoxyd aus reduzierenden Flammengasen beträchtliche Mengen Kohlenstoff aufzunehmen imstande ist.

Ein Einfluß auf die Wasserstoffwerte infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ist bei Rotglut nicht zu befürchten. Wird dagegen das Verbrennungsrohr auf 400° und darunter abgekühlt, wie das zum Beispiel der Fall sein könnte, wenn nach der Verbrennung einer leicht verbrennbaren Substanz die Heizung abgedreht wird, so könnte eine Störung infolge einer Absorption von Wasser durch das Kupferoxyd auftreten (L. 119). Selbstverständlich kann sich die hygroskopische Eigenschaft des Kupferoxyds auch störend bemerkbar machen, wenn es, der Substanz beigemischt, als Oxydationsmittel verwendet wird.

Bleichromat. Bei richtiger Vorbehandlung ist kein Einfluß auf die Kohlenstoff- oder Wasserstoffbestimmung zu befürchten. Ebenso wie beim Kupferoxyd muß das Ausglühen im offenen Rohr vorgenommen und darauf geachtet werden, daß keine reduzierenden Flammengase mit dem Bleichromat in Berührung kommen. Der Nachteil des Bleichromats gegenüber dem Kupferoxyd besteht darin, daß zur Vermeidung des Schmelzens eine niedere Temperatur eingehalten werden muß und durch das Sintern und Dichtwerden der Körner die Möglichkeit einer Einschließung von Begleitkörpern besteht, so daß das Ausglühen längere Zeit in Anspruch nimmt als beim Kupferoxyd (L. 126).

Kupferoxyd mit Bleichromat-Überzug. Die Nachteile des Bleichromats kommen bei der Herstellung dieses Präparates wegen der hohen Temperatur, die dabei notwendig ist, noch mehr zur Geltung. Selbst wenn die Herstellung des Präparates über dem Gebläse bei starker Luftzufuhr vorgenommen wird, ist eine Einhüllung von aufgenommenem Kohlenstoff durch das schmelzende Bleichromat kaum zu vermeiden, was zur Folge hat, daß der Kohlenstoffgehalt durch nachträgliches Glühen im Verbrennungsrohr nur äußerst langsam zu erschöpfen ist (L. 133). Lindner ist daher von dem Gebrauch dieses Präparates abgegangen und verwendet eine Mischung von 1 Teil körnigem Bleichromat und 5—6 Teilen Kupferoxyd (L. 131).

Bleisuperoxyd. Von allen Füllmaterialien bewirkt das Bleisuperoxyd die größten und zugleich am schwersten vermeidbaren Fehler sowohl bei der Kohlenstoff- als auch insbesondere bei der Wasserstoffbestimmung. Diese Fehlerquellen aufgedeckt und experimentell nachgewiesen zu haben, ist das ausschließliche Verdienst LINDNERS, dessen Untersuchungsergebnisse im folgenden kurz zusammengefaßt seien.

Einflüsse auf die Kohlenstoffbestimmung

1. Entwicklung von Kohlensäure. Fast alle frischen Bleisuperoxydpräparate entwickeln Kohlensäuremengen, die bei den in der Mikroelementaranalyse einzuhaltenden Höchsttemperaturen von 200° nur langsam erschöpft werden. 2,5 g eines Superoxydpräparates, die einer mittleren Füllung des PREGL'schen Rohres entsprechen, zeigten bei einer Temperatur von 185° folgende Kohlensäureentwicklung (L. 137):

In der ersten Stunde 0,120 mg, in den folgenden 4 Stunden durchschnittlich 0,015 mg in der Stunde, in den darauffolgenden 20 Stunden 0,005 mg und im weiteren 9tägigen Versuch schließlich 0,003 mg in der Stunde.

2. Adsorption von Kohlensäure. Die Untersuchungen LINDNERS haben ergeben, daß die adsorbierte Kohlensäure durch trockene Luftströme viel schwerer fortgeführt wird als durch feuchte. „In ausgesucht ungünstigstem Falle, bei trockenem Luftstrom, der praktisch denkbar wäre (wenn z. B. die beim Verbrennen kohliger Rückstände entstehende Kohlensäure mit dem schon trockenen Bleisuperoxyd in Berührung kommt), könnte der Abgang bei einer Substanzmenge von 2 mg auf 0,2% (Kohlenstoff) anwachsen, also die Grenze eines Analysenfehlers erreichen" (L. 145).

3. Bindung von Kohlensäure durch überhitztes Bleisuperoxyd. Wird Bleisuperoxyd auf unzulässig hohe Temperaturen erhitzt, so verliert es Sauerstoff und gewinnt durch Bildung niederer Oxyde die Fähigkeit, Kohlensäure zu binden. 2,5 g Superoxyd auf Asbest, das 6 Stunden auf 260° erhitzt worden war, hielten bei einer Versuchstemperatur von 168—89° 50 Minuten nach

Berührung mit Kohlensäure noch 0,2 mg davon fest, entsprechend 0.05 mg Kohlenstoff. Dies würde bei einer Einwaage von 2 mg einen Fehler von 2,5% bedeuten (L. 151).

Die Gefahr einer Überhitzung besteht vor allem dann, wenn die Bleisuperoxydschicht zu nahe an dem heißen Teil des Verbrennungsofens angrenzt.

4. Schädigung des Bleisuperoxyds durch Einwirkung organischer Substanzen und Stickoxyd. Das Bleisuperoxyd ist infolge seines starken Adsorptionsvermögens befähigt, organische Substanzen aus der umgebenden Atmosphäre zu absorbieren. Diese werden dann langsam auf Kosten seines Sauerstoffgehaltes zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Ähnlich wie bei der Überhitzung bewirken auch in diesem Falle die entstehenden niedrigeren Bleioxyde eine Bindung von Kohlensäure. Jede mißglückte Verbrennungsanalyse, bei welcher durch zu rasches Erhitzen unverbrannte organische Substanz in die Bleisuperoxydfüllung gelangt, zieht somit eine dauernde Schädigung der Rohrfüllung nach sich. Daraus ergibt sich ferner, daß die Einfüllung des Bleisuperoxyds nur in reiner Laboratoriumsluft vorgenommen werden darf. Daß es sich hier tatsächlich um Verbrennungsvorgänge handelt und daß selbst so leicht flüchtige Stoffe, wie sie im Leuchtgas vorkommen, adsorbiert werden, konnte von LINDNER (L. 165) dadurch bewiesen werden, daß Bleisuperoxyd, das nach tagelangem Trocknen nur noch geringe Mengen Wasser abgab, nach Berührung mit vollständig getrocknetem Leuchtgas wieder vermehrte Feuchtigkeit auftreten ließ.

Ebenso wie durch organische Substanzen, kann das Bleisuperoxyd auch bei der Bindung von Stickoxyd reduziert werden, z. B. nach den Gleichungen: $2\,PbO_2 + 2\,NO = 2\,PbO + 2\,NO_2$ und $PbO_2 + 2\,NO_2 = Pb(NO_2)_2$. Obwohl die Bildung von Stickoxyd in größeren Mengen an bestimmte Voraussetzungen geknüpft ist und praktisch nur selten eintreten dürfte, muß dennoch mit dieser Fehlerquelle gerechnet werden. Für den Fall, daß eine Superoxydfüllung nach einer Reihe von Analysen stickstoffreicher Verbindungen im ganzen mit etwa 10 mg Stickoxyd in Berührung gekommen ist, würde, nach den Untersuchungen LINDNERS, bei der

darauffolgenden Verbrennung von ca. 5 mg einer kohlenstoffreichen Substanz nach Beendigung der Analyse noch 0.4 mg Kohlensäure, entsprechend 0,11 mg Kohlenstoff vom Bleisuperoxyd zurückgehalten werden. Aber selbst die Hälfte der angegebenen Kohlenstoffmenge macht bei einer Einwaage von 5 mg noch rund 1% aus. „Die Einwirkung von Stickoxyd auf das Superoxyd kann demnach der experimentellen Feststellung zufolge, ein Unbrauchbarwerden der Füllung zur Folge haben" (L. 158).

Einflüsse auf die Wasserstoffbestimmung.

Auch bei der Wasserstoffbestimmung kann das Superoxyd infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften zu schweren Störungen Veranlassung geben. Die Tatsache allein, daß 2 g Superoxyd-Asbest mit einem Gehalt von 1,85 g Superoxyd, dessen Wasserabgabe am Schlusse der Trocknung noch 0.006 mg in der Stunde betrug, $^3/_4$ Stunden nach Verdampfen von 1.8 mg Wasser, noch 0,38 mg davon zurückhielt, beweist zur Genüge, welche Fehlermöglichkeiten hier gegeben sind. Diesen theoretisch möglichen Fehler sucht man praktisch dadurch auszugleichen, daß man das Bleisuperoxyd zuerst durch Verbrennung einer Substanz oder Verdampfen von wenig Wasser mit Feuchtigkeit sättigt und dann bei der darauffolgenden Analyse zur Fortleitung des Wassers die gleiche Temperatur, Stromstärke und Zeit einhält. Die Fehler, welche sich bei der eigentlichen Verbrennung durch zu langes oder zu kurzes Gasdurchleiten (z. B. 200 ccm oder 100 ccm statt 150 ccm) oder durch verschiedene Temperatur (z. B. 160° statt 200°) ergeben können, belaufen sich bei einer Substanzmenge von 4 mg auf 0,1—0,2% Wasserstoff (L. 174).

Man sieht daraus auch, daß geringe Temperaturschwankungen als Fehlerquelle nicht so sehr in Betracht kommen, daß aber bedeutende Fehler zu befürchten sind, wenn die Temperatur der Superoxydfüllung vom Langbrenner zu stark beeinflußt wird.

Die Fehlerquellen, welche durch die Füllmaterialien, besonders aber durch das Bleisuperoxyd bedingt werden können, haben zu Änderungen Anlaß gegeben, die von der PREGL'schen Rohrfüllung abweichen und im folgenden Abschnitt B besprochen werden.

B.

Verkleinerte, auswechselbare PbO_2-Füllung. Es war naheliegend, die durch das PbO_2 bedingten Fehler durch eine Verkleinerung der Füllung herabzumindern. Einer Verkleinerung der Füllung unter 1 g sind jedoch nach den Untersuchungen Lindners (13) (L, 180) Grenzen gesetzt, da 0,5 g Superoxyd-Asbest schon beim ersten Versuch nicht ausreichten, um das durch Zersetzung von 5 mg Pb-Nitrat erhaltene NO_2 (etwa die gleiche Menge NO_2, die bei der Verbrennung von 2,5 mg Pikrinsäure entsteht) vollständig aufzufangen.

Dieser Befund ist umso bemerkenswerter, als bei der weiter unten besprochenen Mikro-Dennstedt-Methode bedeutend geringere Mengen PbO_2 verwendet werden (etwa 0,1—0,3 g), die überdies gar nicht das Lumen des Rohres ausfüllen, sondern in einem Schiffchen untergebracht sind. Das Problem der auswechselbaren Füllung löst Lindner (L. 315) dadurch, daß er das PbO_2 aus dem Rohr hinaus in ein U-Röhrchen verlegt und dieses U-Röhrchen mittels einer gasdichten Verbindung an das Verbrennungsrohr anschließt. Lindner verwendet zur Füllung des U-Rohres 1 g Superoxyd, das ist etwa die Hälfte bis ein Drittel einer normalen Pregl-Füllung. Die Vorteile dieser verkleinerten auswechselbaren PbO_2 liegen auf der Hand. Abgesehen davon, daß mit Verringerung der Füllung auf die Hälfte auch die Fehler um etwa den gleichen Betrag sinken, wird noch die Trocknungsdauer der neuen Füllung stark herabgesetzt und ein leichter Austausch der erschöpften Bleisuperoxyd-Füllung ohne Veränderung der übrigen Rohrfüllung ermöglicht.

Ersatz des Kupferoxyds durch andere Sauerstoffüberträger. Von P. Haas und F. Rappaport (14) wurde Cerdioxyd als Ersatz für das Kupferoxyd vorgeschlagen und von P. L. Kirk, A. G. McCalla (15) Manganoxyd. Die Vorteile der Manganoxydfüllung gegenüber der Kupferoxydfüllung sind nach Kirk und McCalla längere Lebensdauer des Rohres, da das Manganoxyd nur auf 400° erhitzt wird, und Vereinfachung der Füllung, da das Bleichromat wegfällt, wobei gleiche Adsorptionswirkung, in bezug auf Halogene und Schwefel, erreicht wird wie bei der Pregl-Füllung.

Verkleinerte auswechselbare PbO_2-Füllung und Verbrennung am Platinkontakt. Die Mikro-

Dennstedt-Methode wurde zuerst von Casimir Funk (16) eingeführt und dann von A. Friedrich (5) übernommen und ausgearbeitet. Die Vorteile dieser Methode liegen in der Einfachheit der Rohrfüllung und in der ganz besonders geringen Menge des verwendeten PbO_2. A. Friedrich (17) verwendet 0.2—0.3 g PbO_2, eine Menge, welche die Wasserstoff- und Kohlenstoffwerte bei Einwaagen von rund 3 mg praktisch nicht beeinflussen kann.

Der Einwand, daß die Mikro-Dennstedt-Methode bei schwer verbrennlichen Substanzen infolge Mangel an genügend Sauerstoff versage (18), dürfte durch eine weitere Arbeit auf dem Gebiet der Mikro-Dennstedt-Analyse widerlegt sein (19). In dieser Arbeit wird darauf hingewiesen, daß auch bei schwer verbrennbaren Substanzen und bei Einwaagen bis zu 8 mg (!) gute Resultate erzielt wurden. In den Fällen, wo nach der Mikro-Dennstedt-Methode zu niedere Werte erhalten wurden, dürfte der Fehler in einer unzweckmäßigen Art der Verbrennung zu suchen sein. Da eine richtige Verbrennungstechnik auch für die Pregl-Methode von Bedeutung ist, so wird darüber in einem eigenen Abschnitt gesprochen werden.

Ersatz des PbO_2 durch metallisches Kupfer und Verbrennung im Stickstoffstrom. Um die durch das PbO_2 bedingten Fehler restlos zu eliminieren, wurde von J. Lindner (20) und J. B. Niederl und B. Whitman (21) metallisches Kupfer an Stelle des PbO_2 eingeführt. Da das Kupfer aber nur so lange die Zerstörung von Stickoxyden bewirken kann, als seine Oberfläche metallisch ist und noch nicht von einer Oxydschichte bedeckt, muß eine Oxydation durch überschüssigen Sauerstoff vermieden werden. Es wird daher im Stickstoffstrom verbrannt, wobei die Oxydation der Substanz ausschließlich auf Kosten der Rohrfüllung erfolgt.

VI. Heizgranate.

A.

Die Heizgranate hat den Zweck, die PbO_2-Füllung auf einer konstanten, zwischen 190° und 200° gelegenen Temperatur zu halten, wobei als Heizflüssigkeit Dekalin (B. 67) vom Siedepunkt 192° verwendet wird.

Undichtigkeiten der Heizgranate, die oft durch mangelhafte Ausführung bedingt sind, lassen die Heizflüssigkeit in die Laboratoriumsluft verdampfen und können so zu stark erhöhten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten Anlaß geben. Außerdem wird die Heizflüssigkeit an den heißen Metallwänden gekrackt und verkohlt, wodurch eine häufige Reinigung notwendig gemacht wird. Unter anderen Versuchen, die Konstruktion der Heizgranate zu verbessern (22), sei auch auf die Heizgranate nach SCHÖBEL (23) hingewiesen. Diese Heizgranate ist aus Glas und aus einem Stück hergestellt, so daß keine Undichtigkeiten auftreten können und auch die Krackung der Heizflüssigkeit herabgemindert ist.

B.

A. FRIEDRICH (5) verwendet überhaupt keine Heizflüssigkeit, sondern füllt die Heizgranate mit Kupferoxyd und hält dessen Temperatur mit Hilfe des Mikrobrenners auf 195—200°. Bei den geringen Mengen Bleidioxyd, die FRIEDRICH verwendet, spielen kleine Temperaturschwankungen der Heizgranate keine Rolle.

Verbrennungstechnik.

A.

Die Verbrennung im PREGL-Rohr kann nach den folgenden zwei Gleichungen vor sich gehen (L. 91):

1.) $3/2\,n\,O_2 + (CH_2)\,n = n\,CO_2 + n\,H_2O$ und

2.) $3\,n\,CuO + (CH_2)\,n = n\,CO_2 + n\,H_2O + 3\,n\,Cu$

Im ersten Falle, wo die Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffstromes vor sich geht, entstehen 2 n Volumina Verbrennungsprodukte aus 3/2 n Volumina Sauerstoff und 1 n Volumen Substanz, also aus 2½ n Volumina; im zweiten Falle, wo die Verbrennung auf Kosten der Rohrfüllung vor sich geht, entstehen 2 n Volumina Verbrennungsprodukte, das heißt, im ersten Falle geht die Verbrennung unter 20%iger Volumsabnahme, im zweiten Falle unter 100% Volumszunahme vor sich.

Wie bereits erwähnt (L. 90), besteht bei zu rascher Verflüchtigung der Substanz und Oxydation auf Kosten der Rohrfüllung die Gefahr, daß durch die plötzliche Volumszunahme noch unverbrannte Substanz aus dem Verbrennungsraum hinaus gedrängt

wird. Daraus geht hervor, daß die Verbrennung so zu leiten ist, daß sie, trotz des vorhandenen gewaltigen Überschusses an Sauerstoff, der in der Rohrfüllung vorhanden ist, möglichst gleichmäßig und auf Kosten des Sauerstoffstromes vor sich geht. Diese Forderung wird durch die gewöhnliche Verbrennungstechnik nur unvollkommen erfüllt. Manchmal kommt es vor, daß die Substanz bis unmittelbar vor das glühende Kupferoxyd destilliert und dann plötzlich vergast wird. In den meisten Fällen wird jedoch ein etwa auftretender geringer Sauerstoffmangel durch das Kupferoxyd gedeckt werden können, ohne daß die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung besteht.

B.

Ganz andere Verhältnisse liegen bei der Verbrennung am Platinkontakt vor, wo die Verbrennung ausschließlich auf Kosten des Sauerstoffes erfolgt. Hier muß daher dafür Sorge getragen werden, daß jederzeit genügend Sauerstoff vorhanden ist. Dies wird bei der Makro-DENNSTEDT-Methode dadurch erreicht, daß der Sauerstoffstrom geteilt wird: erstens in einen schwachen Vergasungsstrom, der über die zu verbrennende Substanz streicht und in regulierbarer Weise deren Dämpfe mitnimmt, zweitens in den Verbrennungsstrom, der erst unmittelbar vor dem glühenden Platin mit dem Vergasungsstrom zusammentrifft. Bei der Übertragung der Makro-DENNSTEDT-Methode auf Mikroverhältnisse ist zunächst die Frage zu entscheiden, ob die Menge Sauerstoff, die bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute geliefert wird, bei einer Verbrennungsdauer von etwa 10—15 Minuten ausreicht, um eine vollständige Oxydation herbeizuführen. Dabei ist folgendes zu beachten: Beim Eintritt in den Verbrennungsraum dehnt sich infolge der hier herrschenden Temperatur von ca. 700° der Sauerstoff auf das 2—3fache des Volumens aus, welches er bei Zimmertemperatur einnimmt. Es würde daher eine Zurückstauung und Verlangsamung des Gasstromes eintreten. Dies ist beim Anheizen des Verbrennungsrohres auch tatsächlich der Fall. Umgekehrt tritt beim Verlassen des Rohres durch Zusammenziehung des Gasvolumens eine Strombeschleunigung ein. Ist jedoch bei einer bestimmten Temperatur Gleichgewicht eingetreten, dann hält sich Expansion des Gases beim Eintritt in den Verbrennungs-

raum und Kontraktion beim Austritt die Waage und die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb und außerhalb des Verbrennungsraumes ist wieder konstant. Innerhalb des Verbrennungsraumes enthält das gleiche Gasvolumen jedoch nur $^1/_3$ der Masse des Sauerstoffes. Trotzdem zeigt die folgende Berechnung, daß im Laufe von 10—15 Minuten genügend Sauerstoff geliefert wird, um selbst kohlenstoff- und wasserstoffreiche Substanzen vollständig zu oxydieren. 4 mg Naphthalin benötigen zur vollständigen Oxydation 10,70 mg Sauerstoff (18). Diese Menge Sauerstoff nimmt bei einer Temperatur von 700° ein Volumen von 26,3 ccm ein. Wenn die 4 mg Naphthalin bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute im Laufe von 10 Minuten verbrannt werden, so stehen 40 ccm Sauerstoff zur Verfügung, das ist ein rund 50% iger Überschuß. Voraussetzung dafür ist aber, daß die Verflüchtigung der Substanz während dieser 10 Minuten stetig verläuft und eine gute Durchmischung mit Sauerstoff erzielt wird.

Dies erreicht A. Friedrich (24) durch folgende Art der Verbrennung: Die Substanz wird in ein einseitig geschlossenes Röhrchen, dessen äußerer Durchmesser um 1—2 mm kleiner ist als das Lumen des Verbrennungsrohres, eingewogen und das Röhrchen, das offene Ende gegen den Schnabel des Verbrennungsrohres gerichtet, bis auf ca. 8 cm vor den Verbrennungsraum geschoben. Dann wird, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, in etwa 1—2 cm vor der Öffnung des Verbrennungsröhrchens mit einem Gasbrenner angeheizt und langsam gegen das geschlossene Ende des Röhrchens, somit gegen die Strömungsrichtung des Sauerstoffes, vorgerückt. Dadurch wird erreicht, daß die Substanz zunächst vollkommen vergast und gekrackt wird und sich die Gase auf dem etwa 8 cm betragenden Wege bis zum Verbrennungsraum genügend mit Sauerstoff mischen können, so daß der Verbrennungsraum ausschließlich der Oxydation dient und nicht mehr durch Vergasung und Verkrackung der Substanz in Anspruch genommen wird. Ein Zurückdiffundieren der Substanz hinter das Röhrchen ist wegen der großen linearen Stromgeschwindigkeit, die in dem engen Raum zwischen dem Röhrchen und dem Verbrennungsrohr herrscht, ausgeschlossen.

Daß bei richtiger Verbrennungstechnik eine sichere Oxydation der Substanz keine Schwierigkeiten bietet, geht aus einer Arbeit

hervor (25), betitelt: „Die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers". Der Verfasser wendet hier, wahrscheinlich ohne Kenntnis der FRIEDRICH'schen Verbrennungstechnik, ein ähnliches Verfahren an und gelangt bei Substanzen, die nur C, H und eventuell auch O enthalten, zu guten Resultaten. Allerdings verwendet er ein Verbrennungsrohr von 16 mm lichter Weite.

VIII. Absorptionsapparatur.

A.

Die PREGL'schen Absorptionsröhrchen sind in bezug auf einfache Bauart, Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung und leichte Handhabung kaum zu übertreffen. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sie besonders bei großem Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht gewichtskonstant sind, sondern eine stündliche Gewichtszunahme von 20 γ und darüber aufweisen können (B. 96). BOETIUS führt die manchmal auftretenden abnorm hohen Zuwächse mancher Absorptionsapparate darauf zurück, daß diese Apparate kapillare Verengungen von 0,5—0,6 mm an Stelle der von PREGL vorgeschriebenen 0,1—0,2 mm aufweisen. Aber auch Absorptionsapparate, die kapillare Verengungen von nur 0,15—0,25 mm lichter Weite besaßen, zeigten bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 mg Wasser in einem Liter Luft Zunahmen von 20 γ in der Stunde. Um diese Zunahmen auf ein Mindestmaß einzuschränken, bedient sich BOETIUS des folgenden eleganten Kunstgriffes: Er verschließt die Kapillaren der Apparate während der Wartezeit mit Kupferdrähten. Durch Eintauchen in Salpetersäure wurde von den Drähten, deren Durchmesser etwas größer gewählt wurde als das Lumen der Kapillare, soviel weggeätzt, bis sie eben gerade in die Kapillaren hineinpaßten. Bei Anwendung dieser Drahtverschlüsse betrug die stündliche Zunahme nur mehr 7—8 γ, während sie unter sonst gleichen Bedingungen aber ohne Drahtverschlüsse 20 γ ausmachte.

In einer Arbeit über den Einfluß der Beschaffenheit der Kapillaren auf die Gewichtskonstanz (26) weisen H. LIEB und A. SOLTYS darauf hin, daß für die Konstanz der Apparate die Länge der Kapillaren von ebenso großer Wichtigkeit ist wie ihr

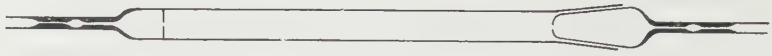


Fig. 1

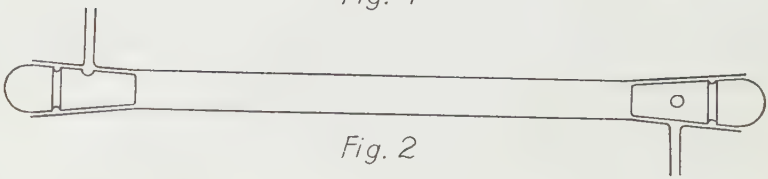


Fig. 2

Fig. 3

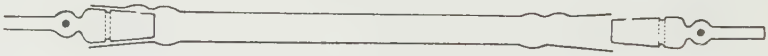


Fig. 4

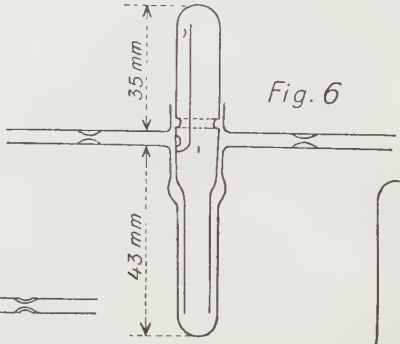


Fig. 6

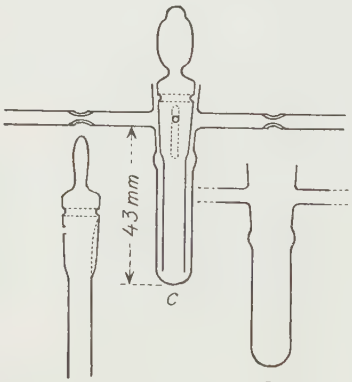


Fig. 5

Fig. 7

Fig. 1. Offener Absorptionsapparat nach F. PREGL mit einem eingeschliffenen Glasstopfen, der festgekittet wird. Die Kapillaren in den Ansatzröhren sind nach den Angaben von H. LIEB und A. SOLTYS (Mikrochemie **20**, 59, 1936) entsprechend verlängert, wodurch eine höhere Gewichtskonstanz desselben erreicht wird.

Fig. 2. Verschließbarer Absorptionsapparat nach BLUMER in verbesserter Form nach B. FLASCHENTRÄGER (Ztschr. f. angew. Chemie **39**, 720, 1926). Der Apparat hat rechtwinkelig angesetzte Verbindungsröhrchen und wird durch zwei drehbare Glasstopfen verschlossen. Die Glasstopfen werden nur unterhalb der eingeschliffenen Rille gefettet, wodurch der Austritt von Hahnspeise aus dem Schliff vermieden wird.

Fig. 3. Verschließbarer Absorptionsapparat nach R. T. K. CORNWELL (Ind. Eng. Chem. An. Ed. **3**, 4, 1931). Der Apparat hat die Form der PREGL-schen Apparate (Fig. 1), besitzt jedoch zwei eingekittete Glasstopfen. Bei Drehung des Apparates um seine Achse um 180°, ändert sich die Lage des Quecksilbertropfens, wodurch der Apparat geöffnet, bzw. geschlossen wird. Die schematische Darstellung zeigt links den geöffneten, rechts den geschlossenen Apparat.

Fig. 4. Verschließbarer Absorptionsapparat nach A. FRIEDRICH (Mikrochemie **10**, 329, 1931) in Form des PREGL'schen Apparates mit zwei drehbaren Hähnen und Rillen zum Schutz vor Fettaustritt. Das Schliffstück hat an einer Stelle eine kleine Ausbuchtung, welche mit der Bohrung des Hahnstopfens zur Deckung gebracht, den Gasdurchgang ermöglicht. Um ein Herausfallen oder Lockern des Hahnes zu verhindern, wird eine zähere Hahnspeise verwendet.

Fig. 5. Verschließbarer Absorptionsapparat mit Einschliffsystem nach A. FRIEDRICH (Mikrochemie **19**, 23, 1935). Der Apparat besteht aus zwei Teilen: einer Hülse, welche die beiden Ansatzröhrchen trägt und einem Einsatzrohr, welches die Füllung aufnimmt. Das Einsatzrohr hat an einer Seite eine Bohrung und auf der gegenüberliegenden Seite eine senkrecht verlaufende Rille. Bei Querstellung des Hahnes kann das Gas durch die Bohrung eintreten und nach Passieren der Füllung durch die Rille wieder austreten. Auch dieser Apparat ist mit ringförmiger Rille zur Verhütung des Fettaustrittes versehen. In der Makroanalyse, für welche der Apparat in der Form eines zylindrischer Wägegläschens mit flachem Boden und gekürztem Ansatzröhrchen gebaut wird, hat sich das Einschliffsystem auch als zweckmäßig erwiesen.

Fig. 6. Verschließbarer Absorptionsapparat nach A. FRIEDRICH (analog Fig. 5) mit vergrößertem Fassungsvermögen (Mikrochemie, MOLISCH-Festschrift 124, 1936). Das Gas passiert beim Eintritt in den Apparat einen Kanal, der, an der Innenwandung des Einsatzrohres verlaufend, bis in den obersten Teil des Röhrchens führt. In der Abbildung ist dieser Kanal nur schematisch angedeutet.

Fig. 7. Verschließbarer Absorptionsapparat nach A. ABRAHAMCZIK (Mikrochemie **22**, 227, 1937). Der Apparat stellt eine Weiterentwicklung der Apparate, Fig. 5 und 6, vor. Er besitzt einen drehbaren Schliff und unten eine aufgeschliffene, festgekittete Verschlußkappe, von wo aus die Füllung des Apparates erfolgt. Das Schliffstück hat zwei Rillen zum Schutz vor Fettaustritt, die Ansatzröhrchen sind verkürzt.

Durchmesser, ein Umstand, der bisher viel zu wenig beachtet wurde. Eine große Zahl von Wägungen, die mit Absorptionsapparaten ausgeführt wurden, welche Kapillaren von verschiedener Länge und Weite besaßen, haben ergeben, daß Apparate mit Kapillaren von 4—6 mm Länge und 0,2—0,3 mm Durchmesser selbst bei hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und hoher Temperatur die geforderte Gewichtskonstanz aufwiesen.

B.

Verschließbare Absorptionsapparate. Um eine Gewichtszunahme der Absorptionsröhrchen während der Wägung und die damit verbundene Unsicherheit vollkommen auszuschalten, war man schon seit langem bestrebt, die PREGL'schen Absorptionsröhrchen durch verschließbare Apparate zu ersetzen.

In Amerika wurde der Versuch unternommen, verschließbare Absorptionsapparate zu verwenden, die in ihrer Form vollkommen den PREGL'schen Apparaten angeglichen sind (27, 28). Der Verschluß wird, wie aus den Abbildungen hervorgeht, durch ein Quecksilbertröpfchen bewirkt, das bei einer bestimmten Lage des Absorptionsapparates den Luftzutritt vollkommen verhindert.

In Europa hat F. BLUMER (29) als erster Absorptionsapparate verwendet, welche durch Glashähne verschließbar waren. Ein wirklicher Erfolg bei der Verwendung von verschließbaren Absorptionsapparaten stellte sich aber erst ein, nachdem B. FLASCHENTRÄGER (30) die sogenannte Fettrille eingeführt hatte. Die Fettrille verhindert ein Austreten des Hahnfettes und gewährleistet somit ein sauberes und genaues Arbeiten.

A. FRIEDRICH (31), der sich eingehend mit der Konstruktion verschließbarer Absorptionsapparate befaßt hat, ist nach Erprobung mehrerer Modelle zu dem in Figur 5 u. 6 dargestellten Modell gelangt. Dieser Apparat hat den Vorteil, daß er nur einen Schliff besitzt und einfacher mit dem Verbrennungsrohr und dem zweiten Apparat zu verbinden und wieder abzunehmen ist als der Apparat von FLASCHENTRÄGER. Da A. FRIEDRICH aus wägetechnischen Gründen noch einen dritten Apparat, das sogenannte Kontrollrohr an die zwei ersten Apparate anschaltet, der ebenfalls gewogen werden muß, so ist die leichte An- und Abschaltbarkeit der Apparate ein nicht zu unterschätzender Vorteil.

Ein Versuch einer Weiterentwicklung des FRIEDRICH'schen Absorptionsapparates wurde in letzter Zeit von E. ABRAHAMCZIK (32) unternommen.

Absorption der Kohlensäure mittels Bariumhydroxydlösung und Wägung als Bariumkarbonat. Dieser prinzipiell neue Weg zur Bestimmung der Kohlensäure wurde von H. LIEB und H. G. KRAINICK, ferner von J. B. NIEDERL und J. MEDOW (33) beschritten. Die Absorption der Kohlensäure findet in einem Filterröhrchen statt, und das entstandene Bariumkarbonat wird filtriert und gewogen. Durch den äußerst günstigen Umrechnungsfaktor — nur etwa $^1/_{16}$—$^1/_{17}$ der zur Wägung gelangenden Menge Bariumkarbonat ist Kohlenstoff — werden alle Wägefehler praktisch eliminiert. Diese Methode ist daher besonders bei kleinen Einwaagen angezeigt, wo die geringsten Wägefehler in der Auswaage sich bereits störend bemerkbar machen.

Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure durch Titration (3). Diese Methode hat gegenüber der gravimetrischen den Vorteil, daß sie Wägefehler und Fehler, welche durch Schlauchfeuchtigkeit bedingt sind, vollkommen eliminiert. da die Absorptionsgefäße durch Schliffe untereinander und mit dem Verbrennungsrohr verbunden sind. Ein Eintritt von Feuchtigkeit in die Absorptionsgefäße, wie dies bei Gummiverbindungen möglich ist, wird daher ausgeschlossen.

IX. Rohrverbindungen und Rohrverschlüsse.

Als Material für Rohrverbindungen und Rohrverschlüsse kommt, falls nicht Schliffe verwendet werden, ausschließlich Kautschuk in Betracht. Die Durchlässigkeit des Kautschuks für Feuchtigkeit war schon lange bekannt und wurde von PREGL in bekannter Weise durch Imprägnierung der Schläuche mit Vaselin vermindert. Eine genaue Kenntnis und quantitative Angaben über diese Fehlerquelle verdanken wir aber erst BOETIUS (B. 104) und LINDNER (34). Faßt man die Untersuchungsergebnisse der genannten Autoren zusammen, so kommt man zu folgenden Resultaten:

1. Schlauchverbindungen geben bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 ccm in der Stunde je nach Imprägnierung, Feuch-

tigkeitsgehalt und Temperatur, etwa 0—30 γ Feuchtigkeit an den trockenen Luftstrom ab. Bei frisch imprägnierten, über P_2O_5 getrockneten Schläuchen kann man mit einer Wasserabgabe von 2—6 γ in der Stunde rechnen. Es muß aber betont werden, daß man mit solchen bestimmten, annähernd konstant bleibenden Abgaben von Wasser nur dann wird rechnen können, wenn dauernd ein trockener Gasstrom die Verbindungsstelle passiert, wenn also Bedingungen vorliegen wie bei der Verbindungsstelle zwischen Wasser- und Kohlensäurerohr.

2. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn abwechselnd ein trockener, ein feuchter und dann wieder ein trockener Gasstrom die Verbindungsstelle passiert, wie dies zwischen Verbrennungsrohr und Wasserabsorptionsapparat der Fall ist. Hier wird zuerst der Schlauch Feuchtigkeit an den trockenen Gasstrom abgeben, dann Feuchtigkeit aus dem feuchten Gasstrom aufnehmen, um sie dann neuerlich wieder abzugeben. LINDNER konnte zeigen (L. 55), daß bei Einwaagen von 2 mg Wasser 35 Minuten nach dem Auftreten vor der Verbindungsstelle die richtige Menge Wasser im Absorptionsapparat wiedergefunden wird. Dieser richtige Wert kommt aber, wie LINDNER beweisen konnte, nur durch einen Fehlerausgleich zustande. Nach dieser Zeit wird nämlich die, durch den feuchten Gasstrom dem Schlauch zugeführte Menge Wasser durch die vom Schlauch an den trockenen Gasstrom abgegebene Menge Wasser wieder kompensiert. Es ist leicht einzusehen, daß bei größeren oder geringeren Wassermengen, längerer oder kürzerer Dauer der Analyse, größerem oder geringerem Feuchtigkeitsgehalt des Schlauches, rascherem oder langsamerem Tempo der Verbrennung usw., empfindliche Abweichungen nach oben und nach unten in den Wasserstoffwerten auftreten können.

3. Die Durchlässigkeit des Kautschuk für Wasser macht sich auch bei dem als Rohrverschluß dienenden Kautschukstopfen störend bemerkbar. Zwar kann die in der Stunde abgegebene Menge Wasser auf einen Betrag von 10 γ und noch tiefer herunter gedrückt werden (L. 95); wenn man für die Analyse Gummistopfen bereit hält, die im Exsikkator getrocknet wurden.

Besonders nachteilig jedoch wirkt sich der Umstand aus, „daß die in den Apparat während des Stillstandes eindringende Feuchtigkeit mit den Trockenmitteln in Berührung

kommt und von der dem Verbrennungsrohr zugewandten Schicht des Trockenmittels aufgefangen wird. Bei Wiederaufnahme des Versuches ist dann gerade die für die Trocknung des Gasstromes wichtigste, stromwärtige Endschicht befähigt, dem Gasstrom unbestimmte Mengen von Feuchtigkeit zuzuführen" (L. 95).

4. Die gleichen Verhältnisse liegen vor, wenn die PREGL'schen Absorptionsröhrchen während der Ruhezeit mit Gummischläuchen verschlossen werden. Die eindringende Feuchtigkeit — sie beträgt nach BOETIUS (B. 107) etwa 100 γ im Tag — erschöpft das Absorptionsmittel gerade dort, wo es die höchste Trockenwirkung entfalten soll.

Zur Vermeidung dieser durch den Kautschuk bedingten Fehlerquellen wurden Verbesserungen eingeführt, die im folgenden kurz besprochen werden sollen:

ad 1. Die durch Schlauchfeuchtigkeit bewirkten Gewichtszunahmen des Kohlensäureapparates können nach A. FRIEDRICH und H. STERNBERG (35) durch Verwendung des von A. FRIEDRICH eingeführten Kontrollrohres (36) weitgehend kompensiert werden. Sowohl durch die Verbindungsstelle zwischen Wasserrohr und Kohlensäurerohr als auch durch die zwischen Kohlensäurerohr und Kontrollrohr geht nur ein absolut trockener Gasstrom hindurch. Zwei Gummischläuche von gleicher Größe, Beschaffenheit und Vorbehandlung werden unter denselben Bedingungen an einen trockenen Gasstrom immer auch annähernd gleiche Mengen Wasser abgeben. In den Gewichtsänderungen des Kontrollrohres ist somit auch die Gewichtszunahme durch die Schlauchfeuchtigkeit inbegriffen und kann daher in Rechnung gestellt werden.

ad 2. Die durch das Schlauchstück zwischen Verbrennungsrohr und Wasserabsorptionsapparat bedingten Fehler können, wie bereits erwähnt, sowohl zu viel als auch zu wenig Wasser ergeben. Genaue, von den jeweiligen Versuchsbedingungen unabhängige Werte sind hier nur bei Verwendung eines Schliffes zu erzielen. Da aber Schliffe, wenn sie feuchtigkeitsundurchlässig sein sollen, unbedingt gefettet werden müssen (L. 62), so ergeben sich bei der gravimetrischen Bestimmung Schwierigkeiten, weil das Schliffett vor der Wägung entfernt werden muß. Daß jedoch diese Schwierigkeiten nicht prinzipieller Natur sind, geht aus einer Arbeit von E. MÜLLER und H. WILLENBERG (37) hervor.

Bei der titrimetrischen Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure nach LINDNER können Schliffe ohne jeden Nachteil verwendet werden, da ja die Wägung entfällt.

ad 3. Um ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur während der Analyse und während des Stillstandes sicher auszuschließen, verwendet LINDNER (L. 289) statt des Gummistopfens eine auf das Verbrennungsrohr aufgeschliffene Verschlußkappe. Zieht man das Arbeiten mit getrockneten Gummistopfen der Verwendung von Schliffverschlüssen vor, so ist unbedingt dafür Sorge zu tragen, daß während des Stillstandes der Apparatur keine Feuchtigkeit zu den Trocknungsmitteln gelangt. Dies wird nach A. FRIEDRICH (5) am einfachsten dadurch erreicht, daß man das U-Rohr, in dem sich das Trocknungsmittel befindet, mit Glashähnen versieht, die es gestatten, das U-Rohr sowohl gegen das Verbrennungsrohr als auch gegen den Gasometer hin abzusperren.

ad 4. Das Eindringen von Feuchtigkeit in die PREGL'schen Absorptionsröhrchen wird nach BOETIUS (B. 107) durch einen praktisch erprobten Verschluß verhindert.

X. Wägetechnik.

In der Einleitung seines Buches (3) schreibt J. LINDNER: „In einem für Mikro-Analysen neu eingerichteten Zimmer am chemischen Institut der Universität Graz sollten Mikro-Kohlenstoff- und -Wasserstoff-Bestimmungen nach PREGL aufgenommen werden, die Versuche stießen aber auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Lage, Beheizung und Einrichtung des Zimmers ließen den Verdacht auf die Unsicherheiten fallen, die mit der Wägung der Absorptionsapparate schon infolge des schwankenden Luftauftriebes verbunden sind, und umfassende Wägungen erbrachten eine Rechtfertigung für diese Auffassung. Eine vollständige Ausschaltung der Fehlerquelle erforderte daher die Umgehung solcher Absorptionsapparate." Daraus geht hervor, daß in der PREGL'schen Wägetechnik Fehler eingeschlossen sein müssen, die eine exakte Wägung unter Umständen unmöglich machen können.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (38), über die Grundlagen der Mikrowägetechnik konnte gezeigt werden, daß vor allem die folgenden vier Faktoren, nämlich Nullpunktsänderung der

Waage. Feuchtigkeitsgehalt der Luft, elektrostatische Aufladung und Auftrieb die Wägung beeinflussen können.

Auftrieb. Jede Änderung des Druckes oder der Temperatur bedingt auch eine Änderung der Dichte der Luft und damit auch eine Änderung des Auftriebes. So bewirkt bei den PREGL'schen Absorptionsröhrchen, die gegen eine Schrottara austariert sind, eine Temperaturänderung von $\pm 1^0$ eine Gewichtsänderung von rund $\pm$ 10 γ (35). Um diese Fehlerquelle auszuschalten, ist schon seit langem auf die Notwendigkeit hingewiesen worden (39), die Absorptionsapparate gegen eine Tara gleicher Dichte auszutarieren.

Elektrostatische Aufladung. Zur Verhinderung einer elektrostatischen Aufladung der Apparate schreibt PREGL das Abwischen mit einem feuchten Lappen vor. D. F. HAYMANN (40) konnte jedoch trotz vorschriftsmäßiger Behandlung der Absorptionsapparate zuweilen starke elektrostatische Aufladungen beobachten und empfiehlt, die relative Feuchtigkeit des Waagzimmers auf oder über 45% zu halten. Ein einfaches Mittel, die elektrostatische Ladung zu entfernen, besteht nach H. STERNBERG (38) darin, daß man die Absorptionsapparate durch die Flamme eines eben entleuchteten Bunsenbrenners zieht.

Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft kann die Wägung vor allem dann beeinflussen, wenn mit einer offenen Schrottara gearbeitet wird. H. STERNBERG (38) konnte zeigen, daß das Blei der Tara bei Zunahme der Luftfeuchtigkeit Wasser aufnahm und es bei Abnahme wieder abgab. Bei Steigerung der relativen Feuchtigkeit um 1% betrug die Zunahme der Schrottara etwa 6 γ. Aus diesem Grunde empfiehlt H. STERNBERG (38) zugeschmolzene Tarafläschchen, zumindest aber keine Schrote aus leicht angreifbarem Metall zu verwenden.

Nullpunktsänderungen der Waage. Falls das Waagzimmer nicht dauernd auf einer innerhalb weniger Zehntelgrade konstanten Temperatur gehalten wird, können nach den Untersuchungen SCHWARZ-BERGKAMPFS (41) Nullpunktsschwankungen bis zu 60 γ im Tag auftreten. Man sucht die Nullpunktsschwankung für gewöhnlich dadurch zu eliminieren, daß man vor oder nach einer jeden Wägung den Nullpunkt der unbelasteten Waage bestimmt und seine Änderung mit negativem Vorzeichen zu dem

gefundenen Gewicht addiert. Man geht dabei von der Voraussetzung aus, daß die Änderung des Nullpunktes im belasteten Zustande die gleiche sei wie im unbelasteten. Diese Voraussetzung trifft jedoch, wie aus den Tabellen Bergkampfs (41) hervorgeht, praktisch nicht zu; der Unterschied zwischen der Nullpunktsänderung im belasteten und unbelasteten Zustand kann bis zu 40 γ betragen.

Ein einfaches Mittel, alle diese Fehler und die damit verbundene Unsicherheit auszuschalten, ist durch die von A. Friedrich (36) eingeführte Kontrollwägung gegeben. Sie besteht darin, daß nach Wägung der beiden Absorptionsapparate ein dritter Apparat, das sogenannte Kontrollrohr gewogen wird. Er wird als letzter Apparat an die beiden Absorptionsapparate angeschaltet und macht sämtliche Manipulationen, wie Anschalten, Abschalten, Gasdurchleiten, Lüften, Abwischen und Wägen mit, ohne daß die bei der Verbrennung entstehenden Gase auf sein Gewicht Einfluß haben können. Die Gewichtsänderung des Kontrollrohres ist somit unmittelbarer Ausdruck und Resultierende aller äußerer, die Wägung beeinflussender Faktoren einschließlich der Nullpunktsänderung der Waage im belasteten Zustande und wird mit negativem Vorzeichen zu den Gewichten der beiden Absorptionsapparate addiert.

Zusammenfassung.

Die Mikroelementaranalyse in ihrer ursprünglichen Form, kann heute auf Grund eingehender Untersuchungen ihrer einzelnen Fehlerquellen den gestellten Anforderungen nach Sicherheit und Exaktheit nicht mehr entsprechen und muß in einzelnen Punkten Abänderungen erfahren.

Absorptionsmittel.

Kalziumchlorid und Natronkalk sind durch wasserfreies Magnesiumperchlorat (Anhydrone) und Natronasbest (Ascarite) zu ersetzen.

Rohrfüllung.

Die Pregl'sche Rohrfüllung kann mit Ausnahme der großen Menge Bleisuperoxyd beibehalten werden, die zur Verwendung

gelangenden Füllmaterialien müssen jedoch einer vorschriftsmäßigen Vorbehandlung und Reinigung unterworfen werden.

Die Beibehaltung einer großen, 2—3 g betragenden, nicht auswechselbaren Bleisuperoxydfüllung stellt, selbst bei relativ großen Einwaagen von 3—4 mg, einen groben Fehler dar. Man wird daher in diesem Falle, falls man an der Kupferoxydfüllung festhalten will, nach der LINDNER'schen Anordnung der verkleinerten, auswechselbaren Bleisuperoxydmenge arbeiten.

Bei kleineren Substanzeinwaagen und zur Erreichung genauer Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte wird man genötigt sein, nach der Mikro-DENNSTEDT-Methode zu verbrennen, welche die Verwendung äußerst geringer, auswechselbarer Bleisuperoxydmengen gestattet, oder das Bleisuperoxyd vollständig durch metallisches Kupfer zu ersetzen und die Verbrennung im Stickstoffstrom auszuführen.

Rohrverbindungen und Rohrverschlüsse.

Für Substanzeinwaagen von 3—4 mg wird man mit über Phosphorpentoxyd getrockneten Gummistopfen und ebenso getrockneten und überdies imprägnierten Schläuchen das Auslangen finden. Es muß jedoch streng darauf geachtet werden, daß während des Stillstandes ein Eindringen von Feuchtigkeit zu den Trocknungsmitteln und in die nicht verschließbaren PREGL'schen Absorptionsröhrchen durch entsprechende Verschlüsse verhindert wird.

Bei Substanzeinwaagen von etwa 1 mg und zur Erreichung sehr genauer Wasserstoffwerte wird man mit Schliffverbindungen arbeiten müssen.

Wägetechnik.

Die Verwendung einer Tara mit gleichem spezifischen Gewicht wie die Absorptionsgefäße ist unerläßlich.

Führt man die Wägung in Räumen aus, deren Temperatur dauernd innerhalb weniger Zehntelgrade konstant gehalten wird, so kann man die Wägung nach der Vorschrift von PREGL ausführen. Hat man jedoch solche dauernd auf konstanter Temperatur gehaltene Waagzimmer nicht zur Verfügung, so ist man selbst bei großen Substanzeinwaagen gezwungen, zur Erreichung verläßlicher und exakter Auswaagen die Kontrollwägung anzuwenden.

Literatur.

Die im Text angegebenen Bezeichnungen „B“ und „L“ bezeichnen die nachstehend unter 2. bzw. 3. zitierten Monographien von M. Boetius („B“) und J. Lindner („L“); die daneben stehenden Ziffern geben die Seitenzahl in den entsprechenden Werken an.

1. Z. angew. Chem. **36**, 481 (1923).
2. Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl; Verlag Chemie, 1931.
3. Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse; Verlag Chemie 1935.
4. Mikrochemie **6**, 133 (1928).
5. Mikrochemie **10**, 329 (1931). Die Praxis der quantitativen organ. Mikroanalyse; Verlag F. Deuticke, Leipzig u. Wien 1933.
6. Mikrochemie **18**, 103 (1935).
7. J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2255 (1922).
8. F. Pregl, Die quantit. organ. Mikroanalyse. Berlin 1930 (Seite 30).
9. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden. Abt. I, Teil 3, Seite 335.
10. E. Müller u. H. Willenberg, J. prakt. Chem. (2), **99**, 34 (1919).
11. Z. analyt. Chem. **86**, 141 (1931).
12. Mikrochemie **19**, 37 (1935).
13. Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1696 (1932).
14. Mikrochemie **7**, 327 (1929).
15. Mikrochemie **6**, 87 (1933).
16. Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedt-Methode, München 1925.
17. Mikrochemie **23**, 129 (1937).
18. J. B. Niederl, Z. analyt. Chem. **89**, 62 (1932).
19. C. I. 1278, 1935 (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 37, 206 B—207 B [1934]).
20. Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1696 (1932).
21. Mikrochemie **12**, 274 (1932).
22. F. Hernler, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 148 (1929); A. Verdino, Mikrochemie **9**, 123 (1931).
23. Mikrochemie **19**, 164 (1935).
24. Z. angew. Chem. **45**, 476 (1932).
25. J. Marek, C. I. 1904 (1935).
26. Mikrochemie **20**, 59 (1936).
27. G. Kemmerer u. L. F. Hallet, Ind. Eng. Chem. **19**, 173 (1927).
28. R. T. K. Cornwell, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **3**, 4 (1931).

29. Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1710 (1917).
30. Z. angew. Chem. **39**, 720 (1926).
31. Mikrochemie **10**, 329 (1931); **19**, 29 (1935), MOLISCH-Festschrift (1936).
32. Mikrochemie **22**, 227 (1937).
33. Mikrochemie **9**, 367, 350 (1931).
34. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1672 (1930).
35. Mikrochemie, MOLISCH-Festschrift 124 (1936).
36. Mikrochemie **19**, 23 (1935).
37. J. prakt. Chem. **99**, 34 (1919).
38. HEINZ STERNBERG, Mikrochemie **22**, 187 (1937).
39. A. SCHÖLLER, Z. angew. Chem. **34**, 582 (1921).
40. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 943 (1936).
41. Z. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Bericht über das mikrochemische Symposium in Richmond, Va.

„Soll sich der organische Chemiker mehr als bisher der mikroanalytischen Arbeitsmethoden bedienen? Welche Mikroverfahren stehen ihm heute zur Verfügung? Welchen Einfluß hat die Reinheit einer Substanz auf die Schlußfolgerungen, die man aus den Analysenergebnissen ziehen darf?" — Solch allgemeine Erfahrungen aus dem großen Gebiete der Mikrochemie wurden in einem „Symposium für die Anwendung von Mikro- und Semimikroverfahren in der organischen Forschung" von sechs Vortragenden erörtert und einem außerordentlich interessierten Zuhörerkreis von ungefähr 400 organischen Chemikern zur Diskussion vorgelegt. Der Anlaß war durch das VII. Nationale Symposium für Organische Chemie der *American Chemical Society*[1] in Richmond, Virginia, 27. bis 30. Dezember 1937, gegeben. Die Fortschritte mikrochemischer Forschung im allgemeinen und die in Amerika immer deutlicher werdende Erkenntnis ihres großen Nutzens in Praxis und Unterricht konnten wohl in keiner ausdrucksvolleren Weise aufgezeigt werden, als durch das von Doktor Alsoph H, Corwin vorbereitete und ausgezeichnet geleitete Vortragsprogramm, über welches im folgenden ein kurzer Bericht erstattet wird. Während dieser Tagung war eine Ausstellung mikro- und semimikrochemischer Apparate einer der Hauptanziehungspunkte für die vielen Teilnehmer; besonders deshalb, weil neben einer Anzahl von amerikanischen Firmen für den Vertrieb mikrochemischer Arbeitsgeräte — wie z. B. American Instrument Co., Silver Spring, Md.; Christian Becker Co., New York, N. Y.; Carl von Czoernig, Radnor, Pa.; Eimer & Amend, New York, N. Y.; Fisher Scientific Co., Pittsburgh, Pa.; Microchemical Service, Douglaston, N. Y.; Phipps & Bird, Richmond, Va.; Seederer-Kohlbusch, Newark, N. J.; Technical Glass Apparatus Co., Rochester, N. Y. — auch einzelne Wissenschafter spezielle Apparate in der Originalform zur Illustrierung der Vorlesungen für die Ausstellung zur Verfügung gestellt hatten, so z. B. H. K. Alber, Philadelphia; F. Breuer, Philadelphia; W. F. Bruce, Ithaca; E. P. Clark, Washington; A. H. Corwin, Baltimore; L. C. Craig, New York; R. B. Schmitt, Baltimore; D. Harker und D. V. Sickman, Baltimore. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß diese Tagung neben dem rein wissenschaftlichen Ergebnis noch einen anderen Höhepunkt aufwies, nämlich die beispielgebende Liebenswürdigkeit und Gastfreundschaft der *Virginia Section* der A. C. S., welche jedem Teilnehmer unvergeßlich in Erinnerung bleiben werden.

Der Unterricht von Arbeitsverfahren mit kleinen Substanzmengen für Anfänger. David Harker und D. V. Sickman, The Johns Hopkins University,

[1] Vgl. Bericht über die 94. Tagung der A. C. S., Mikrochemie **23**, 235 (1938).

Baltimore, Md. Wie schon an verschiedenen anderen Universitäten in den U. S. A., so hat auch der Studienplan für Anfänger in Chemie (*freshmen*) an der Johns Hopkins University durch die Einführung der im Titel genannten Methoden eine bemerkenswerte Neugestaltung erfahren. Die durch langjährige Erfahrungen als zweckmäßig befundenen Experimente werden beibehalten, aber die Durchführung auf einen kleineren Maßstab übertragen. Dies bezweckt vor allem, den Anfänger gleich von Beginn an mit dem Verhältnis von Volumen zu absoluter Substanzmenge vertraut zu machen. Alle jene Operationen, welche in kleinerem Maßstabe spezielle, feine Instrumente benötigen, werden in der üblichen Weise durchgeführt. Die Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit erreicht man durch kleine Nutschen oder Zentrifugieren, Tropfen schätzt man, Niederschläge werden mittels Tüpfelreaktionen oder Kristallfällungen identifiziert. Die Erfahrungen des ersten Kurses nach diesem Schema sind sehr erfolgversprechend, da sich sowohl Studenten als auch Unterrichtsleiter mit größerer Begeisterung ihren Aufgaben unterwerfen. Durch die Anwendung kleinerer Materialmengen wird schneller gearbeitet, eine größere Anzahl von Experimenten in einem Semester zu Ende geführt, größere Sorgfalt geübt, bemerkenswerte Sicherheit angeeignet und schließlich schädliche Explosionen mit den damit verbundenen Verlusten an Arbeitsgeräten auf ein Mindestmaß reduziert. Auch bei weniger wertvollen Substanzen sollen Mikroverfahren angewendet werden, da neben einer 99%igen Materialersparnis 50% an Zeit erspart werden.

Qualitative Mikro-Elementar-Analyse. HERBERT K. ALBER, Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia, Pa. — Seit drei Jahren führt der Vortragende Versuche aus, eines der üblichen Schemas für die Identifizierung organischer Substanzen (MULLIKEN, SHRINER und FUSON) auf den Mikromaßstab zu übertragen. Einer der wichtigsten Schritte hierbei ist die qualitative Elementaranalyse mittels Dezimilligramm- und Zentimilligramm-Verfahren. Die Methoden für den Nachweis der Elemente müssen einfach sein, störende Elemente müssen berücksichtigt werden, nicht besonders hoch gereinigte Verbindungen dienen als Versuchsmaterial und eine halbquantitative Schätzung innerhalb 5% relativ soll mit dem Nachweis verbunden sein. Glühprobe und BEILSTEIN's Probe erlauben unter Einhaltung bestimmter Bedingungen eine solche Schätzung. EMICH's Verfahren für den Stickstoffnachweis ist ganz allgemein anwendbar, wenn das CaO mit Kupfer gemischt wird; hierbei bilden Substanzen mit Sauerstoff-Stickstoff-Bindung ebenfalls NH_3. Phosphor wird am besten nach EMICH mit der Na_2CO_3-KNO_3-Schmelze nachgewiesen.

Die Wichtigkeit von halbquantitativen Schätzungen wird ausdrücklich hervorgehoben, da 1. die Identifizierung eindeutig gemacht wird, 2. Einflüsse geänderter Versuchsbedingungen oder störender Elemente zahlenmäßig festgelegt werden, 3. die Anwesenheit von Spuren, d. i. unter 1% Gehalt, erkannt wird und 4. die Schätzung wertvolle Dienste als Vorprobe für die quantitative Mikrobestimmung zur richtigen Wahl der Probenmenge leistet. Als Beispiel für Punkt 2 wird FEIGL-BADIAN's Arsennachweis erwähnt: in kurzer Zeit wurde nachgewiesen, daß Br, I und S die angegebene Empfindlichkeit des Arsen-

nachweises stark beeinträchtigen; Schwefel ruft überdies meistens einen gelben (Arsensulfid) anstatt des als charakteristisch beschriebenen braunen Niederschlages (Arsen) hervor. Die Versuchsbedingungen, die natürlich hier genauestens eingehalten werden müssen, werden an dem Beispiel der Natriumschmelze für den schwierigsten Fall, die Stickstoffschätzung, erläutert. Der Berlinerblau-Niederschlag wird in den Zentrifugierröhrchen von BENEDETTI-PICHLER und SPIKES gesammelt, seine Länge bestimmt und mit Niederschlägen verglichen, die von bekannten Mengen N aus stickstoffhältigen organischen Substanzen herrühren. Eine graphische Darstellung solcher Vergleichsproben zeigt, daß die größte Genauigkeit in der Schätzung zwischen 10 und 30 γ N liegt; die Erfassungsgrenze wird bei 5 γ gefunden. Dasselbe Prinzip der Schätzung wird auch auf Schwefel und Halogene angewendet. Diese Verfahren sind an über 200 unbekannten Proben, meistens Substanzen aus organischen Forschungen, geprüft worden. Ein anderes Dezi- und Zentimilligramm-Verfahren ist der Mikro-CARIUS-Nachweis für S nach EMICH, der leicht so abzuändern ist, daß eine Schätzung mit 5% Genauigkeit durchgeführt werden kann. An Stelle der Quarzkapillaren verwendet man solche aus Pyrexglas; der Vergleich der $BaSO_4$-Niederschläge erfolgt in 0,5 bis 1 mm weiten Kapillaren. In Anwesenheit von P befindet sich das Phosphat in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, in welcher man auch die Schätzung des P durch Fällung mit Molybdat vornimmt. Die Mikro-CARIUS-Probe ist außerordentlich zweckmäßig für den Nachweis von As, Bi, Sb und Se in organischer Bindung.

Mikroanalytische Arbeitsmethoden als ein Hilfsmittel für den organischen Chemiker. W. R. KIRNER, Coal Research Laboratory, Pittsburgh, Pa. — Der Vortragende, gegenwärtig Obmann der *Microchemical Section* in der A.C.S., bringt an Hand von zahlreichen Lichtbildern einen allgemeinen Überblick über die Vorteile, Zweckmäßigkeit und industrielle Anwendbarkeit mikrochemischer Arbeitsmethoden. In industriellen Laboratorien, in denen die Einführung der quantitativen Mikroanalyse manchmal mit Schwierigkeiten verbunden ist, sollen zumindest Semi-Mikromethoden oder die üblichen Makromethoden, verbessert nach den Erfahrungen aus der Mikrochemie, eingestellt werden. Es werden beschrieben: die Bestimmungen des C und H, N (KJELDAHL und DUMAS), S, Halogene, Methoxyl und die verschiedenen Verfahren der Filtration und Trocknung von Niederschlägen. Angeschlossen werden kurze Bemerkungen über qualitative Analyse (Schmelzpunkts-, Siedepunktsbestimmung) und präparative Chemie (Reinigung, Umkristallisieren, Trocknung kleiner Substanzmengen), wie sie aus den Büchern von EMICH und PREGL entnommen werden können.

Die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. ALSOPH H. CORWIN, The Johns Hopkins University, Baltimore, Md. — Für eine genaue C-H-Bestimmung sollen die folgenden Bedingungen erfüllt sein: der Leerversuch muß wirklich einen Leerwert aufzeigen und der Analytiker muß damit vertraut sein, innerhalb welcher Grenzen er unter den gegebenen Umständen seine Resultate reproduzieren kann. Wenn die Verbindung nur C-H-O enthält, dann ergibt die PREGL-Methode, besonders nach Einführung eines Pt-Katalysators und unter Vermeidung des PbO_2, zufriedenstellende Ergebnisse. Ja, Abweichungen von den

theoretischen Prozentgehalten sind ein Anzeichen für die Anwesenheit von Verunreinigungen. Die C-H-Bestimmung dient daher, ebenso wie die Schmelzpunktsbestimmung, als eine Kontrollmethode für den Effekt eines Reinigungsvorganges und kann in kurzer Zeit mit verhältnismäßig geringen Schwierigkeiten von jedem Chemiker durchgeführt werden. Grundlegend ist eine genügende Vertrautheit mit der Genauigkeit der mikrochemischen Waage, von welcher die für die Analyse notwendigen Substanzmengen abhängen: 10 mg und mehr sind notwendig für eine Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ in den C-H-Werten, 5 mg für $\pm 0.2\%$ und 1 mg für $\pm 0{,}3\%$.

Die Verbrennung stickstoffhältiger Substanzen bietet größere Schwierigkeiten als in der Makroanalyse, wo sich die Verbrennung im geschlossenen Rohre mit Kupfer bestens bewährt hat. Die Übertragung dieser Methode auf den Mikromaßstab ist nicht durchführbar. Wie schon einmal erwähnt[2], ist PbO_2 wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften für genaue Bestimmungen unzweckmäßig. Der beste Ersatz für die Absorption der Stickstoffoxyde wurde in Hopcalite gefunden, welches aber einen konstanten positiven Wert im Leerversuch mit sich bringt, wodurch auch diese Methode noch nicht als ideal angesehen werden darf. Die Aufstellung des Apparates und die Arbeitsweise wird an Hand von Lichtbildern erläutert; in der mikrochemischen Ausstellung war der Apparat auch *in natura* zu sehen.

Mikrodestillationsapparate und ihre Anwendung. LYMAN C. CRAIG, The Rockefeller Institute, New York, N.Y. — Der Vortragende beschreibt seine bekannten Apparate für die Fraktionierung kleiner Flüssigkeitsmengen[3], wobei sehr exakte Trennungen in die einzelnen Komponenten mit z. B. 3^0 auseinanderliegenden Siedepunkten erfolgen. Unter den neueren Erfahrungen ist ein Versuch bemerkenswert, in welchem an 1 gr. Flüssigkeit unter reduziertem Drucke eine sehr scharfe Trennung in die Mono-, Di- und Tri-methylverbindungen zustandekam, wodurch natürlich deren Identifizierung sehr erleichtert wurde. C-H-Bestimmungen an den einzelnen Fraktionen bestätigen die exakte Isolierung der Verbindungen.

Die chromatographischen Arbeitsmethoden für die Reinigung kleiner Mengen organischer Verbindungen. NATHAN L. DRAKE, University of Maryland, Md. — Das vor kurzem erschienene Buch von ZECHMEISTER und CHOLNOKY über die chromatographische Adsorptionsanalyse zeigt alle Wege auf, die zur Reinigung von kleinen Mengen ungefärbter und gefärbter Stoffe, meistens Naturprodukte, geführt haben. Zwischen TSWETT's Originalapparaten und den neueren Mikroapparaten für die Isolierung einiger Gamma ist kein wesentlicher Unterschied. Wichtigere Fortschritte sind in der Aufklärung der besten Versuchsbedingungen gemacht worden, wie z. B. die Anwendung von Überdruck zum Durchpressen der Flüssigkeit anstatt des Durchsaugens. Die wichtigsten Adsorptionsmittel und deren amerikanische Bezugsquellen, sowie die Lösungsmittel für die Entwicklung der charakteristischen Farbbänder werden besprochen. Im Falle von

[2] Vergl. Bericht über die 94. Tagung der A.C.S., Mikrochemie **23**, 235 (1938).
[3] Ind. Eng. Chem. An. Ed., **8**, 219 (1936); **9**, 441 (1937).

farblosen Substanzen wendet man gewisse Hilfsmittel an, so z. B. neben rein empirischen Tastversuchen den Gebrauch eines Indikators, die Vereinigung der farblosen Substanz mit einem färbenden Bestandteil, der leicht abgetrennt werden kann, die Durchführung von Farbreaktionen an der freigemachten Kolonne selbst und das wichtigste Hilfsmittel von allen, das U.V.-Licht. Wenn die Reinigung einer Substanz durch Kristallisation versagt hat, so kann in vielen Fällen das feinere Kräftespiel der Adsorption weiterhelfen. Der negative Ausfall eines chromatographischen Versuches weist auf eine beträchtliche Reinheit (zumindest im chromatographischen Sinne) hin. Ein Verfahren, welches dem des Mischschmelzpunktes sehr ähnelt, ist entwickelt worden, um die Einheitlichkeit eines Produktes festzustellen. Schließlich werden noch eigene Erfahrungen mit dieser neuen Methode und Beispiele aus der Literatur angeführt.

Herbert K. Alber, Philadelphia.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Institut für biochemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Prof. Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Privatdozent Dr. L. FUCHS und Privatdozent Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen

Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

BERLIN:

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dozent Dr. E. SCHRÖER: *Mikromethoden der Chemie*, 1st. — *Übungen dazu*, 5st.

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI. Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Institut für medizinische Chemie der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. F. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

Institut für analytische Chemie der Karls-Universität, Praha II, Preslova 1.

Privatdozent Dr. R. UZEL: *Mikrochemische Analyse.* 1. Sem.: *Qualitative Analyse*, 2st. — 2. Sem.: *Quantitative Analyse*, 2st.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Section** of the **American Chemical Society.** The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:

BUFFALO, NEW YORK.

University of Buffalo, Department of Chemistry.

Elementary Microanalysis (qualitative and quantitative inorganic and organic microanalysis), C. MERRILL BROWN, 8 hours, 1 term, undergraduate, graduate and extension.

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), ROBERT T. ARMSTRONG 4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy, C. W. MASON, 6 hours, 1 term,

graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic), C. W. MASON, 5 to 8 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic), M. L. NICHOLS, graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, BASIL E. GILBERT, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), GEORGE S. FAUST, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW HAVEN, CONNECTICUT.

Yale University, Department of Geology:

Optical Properties of Crystals (chemical microscopy of organic and inorganic substances), Wm. E. HORD, 6 hours, 2 terms, for graduates in chemistry.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. SPOERRI, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. SPOERRI, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. KUCK, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

College of Physicians and Surgeons; Department of Biological Chemistry.

Organic Microanalysis (elementary), O. WINTERSTEINER, hours arranged, 1 term, graduate and extension.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Departments of Chemistry.

University Heights and Washington Square College:

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Washington Square College:

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI-PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate.

Micro-Qualitative Analysis (semi-micro) CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

PITTSBURGH, PENNSYLVANIA.

University of Pittsburgh, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, K. S. PESH, 3 hours, 2 terms, daytime and Summer, seniors and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), C. J. ENGELDER, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis, W. E. BALDWIN, 5 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate.

TROY, NEW YORK.

Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.

Waynesburg College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (inorganic quäl. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER. 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.

Wellesley College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

SOUTH ATLANTIC:

AUBURN, ALABAMA.

Alabama Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (including microanalysis), HERMAN D. JONES, 5 hours, 2 terms, daytime, undergraduate.

BALTIMORE, MARYLAND.

Loyola College, Department of Chemistry.

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

COLLEGE PARK, MARYLAND.

University of Maryland, Department of Chemistry.

Organic Microanalysis (quantitative elementary), NATHAN S. DRAKE, graduates only.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, W. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:

AMES, IOWA.

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy, JOHN H. GRAFF, block course, 3.5 weeks full time, graduate and extension.

CLEVELAND, OHIO.

Western Reserve University, Department of Chemistry:

Advanced Chemical Microscopy (including qualitative microanalysis), H. S. BOOTH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests), W. MacNevin, graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis, H. B. Cutter, 10 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, Robert K. Fox, hours arranged, 1 term, undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, Ed. F. Degering, 3 to 9 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests), A. R. Middleton and D. W. Pearce, 5 to 10 hours, 1 term, daytime only, undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis, Ed. F. Degering, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate.

MADISON, WISCONSIN.

University of Wisconsin, Department of Chemistry:

Advanced Analytical Practice (spectroscopy, chemical microscopy, qualitative microanalysis) Villiers W. Meloche, hours arranged, one term, daytime and summer, graduates and seniors.

Department of Chemical Engineering:

Industrial Microscopy, Olaf Hougen, 9 hours, one term.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope, E. B. Sandell, 7 hours, 1 term, graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis, E. B. Sandell, 4 to 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis, E. B. Sandell, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis, E. B. Sandell, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis, W. M. Lauer, 10 hours, one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

URBANA, ILLINOIS.

University of Illinois, Department of Chemistry.

Qualitative Microanalysis (inorganic), J. H. REEDY, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and graduate.

WESTERN:

BERKELEY, CALIFORNIA.

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

BOULDER, COLORADO.

University of Colorado, Department of Chemistry:

Chemical Microscopy, C. F. POE and N. F. WITT, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate, graduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, C. F. POE and N. F. WITT, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis, A. RONZIO, 7 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate and extension.

CORVALLIS, OREGON.

Oregon State Agricultural College, Department of Geology:

Methods for Determination of Materials (inorganic qualitative microanalysis), W. D. WILKINSON, 8 hours, 1 term, undergraduates and graduates in geology.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Trinity College, Hartford, Connecticut, or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

Bücherschau.

Mikromethodik. Quantitative Bestimmung der Harn-, Blut- und Organbestandteile in kleinen Mengen für klinische und experimentelle Zwecke. Von Ludwig Pincussen. 6., verm. und verb. Aufl. 31 Abbildungen. VIII, 193 S. 8°. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien. 1937. Preis S 7.88.

Nach einem Zeitraum von sieben Jahren wurde dieses Laboratoriumsbuch neu aufgelegt und liegt nun in der sechsten Ausgabe vor. Wie ihre Vorgängerin weist auch die Neuauflage eine Anzahl von Verbesserungen und Erweiterungen auf. Durch Aufnahme von moderneren Methoden an Stelle von veralteten und durch Wiedergabe einer Reihe neuer Bestimmungsmethoden war der Verfasser bemüht, dem Fortschritt der Mikroanalyse gerecht zu werden. In diesem Sinne wurden die Methoden zur Bestimmung des Natriums in Blut und Harn und der Glukose im Harn durch andere Verfahren ersetzt. Neu aufgenommen wurden die Bestimmung des Kohlenstoffes im Harn, der Sulfate des Glutathions und des Indikans im Blut und ein Verfahren zur Bestimmung der Fraktionen des Bluteiweißes. Die Bestimmung des Stickstoffes durch direkte Neßlerisation, die Festbestimmung nach Bloor und eine titrimetrische Milchsäurebestimmung wurden anderen, schon früher angegebenen Verfahren beigefügt.

So sehr auch diese Bestrebungen des Verfassers anzuerkennen sind, wäre es nach Ansicht des Referenten wünschenswert, wenn der Autor eine strengere Auslese der Methoden treffen würde. Man wird gerne das eine oder andere ältere Verfahren vermissen, wenn dadurch für Methoden Raum gewonnen wird, die heute von besonderem klinischen Interesse sind. Gedacht wird z. B. an die Bestimmung von Jod und Brom im Blut, von Arsen und Blei im Harn, von Alkohol im Blut und an Verfahren zur Bestimmung des einen oder anderen Vitamins oder Hormons, sofern dessen chemische Bestimmung bereits einwandfrei gelöst wurde. Für die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl, eine der am meisten angewandten Methoden, wäre die Beschreibung einer moderneren, rascher arbeitenden Destillationsapparatur sehr am Platze, denn für die Durchführung von Reihenanalysen dürfte der zwar einfache, aber immerhin etwas schwerfällige Apparat des Verfassers nicht so recht geeignet sein.

Zum Schlusse sei noch auf einige sprachliche Unzulässigkeiten wie „Wage“ und „in . . . hereinpipettieren“ hingewiesen, die dringend der Abänderung bedürfen.

Mit dieser Auflage ist das Werk an den Verlag Franz Deuticke, Wien und Leipzig, übergegangen. O. Watzlawek, Wien.

Organische Synthesen (Organic Syntheses), übersetzt und für deutsche Verhältnisse bearbeitet von Dr. Richard Asmus, Berlin. 586 Seiten. Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1937. Preis geh. RM 45; geb. RM 48.

Die „Organic Syntheses" sind ein seit 1921 jährlich in Einzelbänden erscheinendes Werk über Arbeitsvorschriften zur Herstellung organ. Präparate. Jede einzelne Vorschrift wurde in einem anderen Laboratorium als dem des Bearbeiters überprüft. Bisher sind 17 Einzelbände erschienen, von denen immer je zehn zu einem Sammelband vereinigt werden. Der erste Sammelband, der gleichzeitig eine Verbesserung und Ergänzung des Werkes darstellt, ist vor etwa drei Jahren erschienen und nun liegt die obengenannte deutsche Übersetzung dieses Sammelbandes vor.

Die alphabetisch angeordneten Arbeitsvorschriften bestehen aus drei Teilen: 1. aus der genauen Rezeptur, der noch die Angabe der zu erzielenden Ausbeute und gegebenenfalls eine Abbildung der zu verwendenden Apparatur beigefügt ist. Sie bezieht sich durchwegs auf größere Ansätze (mehrere hundert Gramm) und ist meist mit den üblichen Laboratoriumsbehelfen ausführbar. 2. Aus Anmerkungen dazu, die z. B. die Herkunft und Reinheit der Ausgangsstoffe, wie auch Ergänzungen zur Rezeptur betreffen, und 3. aus der Erwähnung der anderen Methoden, die bisher zur Darstellung des betreffenden Präparates gedient haben. Die Reaktionsgleichungen und die Namen der Bearbeiter und Überprüfer der einzelnen Vorschriften sind vorangestellt. Fußnoten über Arbeiten präparativ wertvollen Inhaltes sind in großer Anzahl angegeben, so daß man gegebenenfalls leicht die Originalarbeiten auffinden kann.

Das Buch ist mit praktischen Inhaltsverzeichnissen ausgestattet, und zwar mit alphabetischen Verzeichnissen, die die Namen der herzustellenden Präparate enthalten, und mit Verzeichnissen der Reaktionstypen, der Verbindungsklassen, der Bruttoformeln und der Abbildungen, die für den Unterricht besonders wertvoll sind.

Der Hauptvorteil und das Neuartige dieses Werkes liegt in der allen Vorschriften gemeinsamen, gleichmäßigen Berücksichtigung der neuesten Methoden und Behelfe und insbesondere in der Zuverlässigkeit dieser Angaben, die durch die systematische Überprüfung von dritter Seite gewährleistet erscheint. Die sehr gut ausgeführte Übersetzung ist durch die Berücksichtigung der deutschen Verhältnisse für uns noch besonders wertvoll geworden. Die Anschaffung dieses Buches, dem nach einigen Jahren die Übersetzung des zweiten Sammelbandes folgen soll, kann jedem, der sich für präparative organische Chemie interessiert, empfohlen werden. G. Lock, Wien.

Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ausführung und Reaktionsbilder. Mit einem Vorwort von Wilhelm Böttger, Leipzig, zusammengestellt von Gerhard Kramer. Mit 8 Kunstdrucktafeln. VIII, 35 S. 8°. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. 1937. Preis kartoniert RM 5.60.

Dieses Büchlein bringt auf einem Umfange von 35 Seiten 43 mikrochemische Reaktionen, mit genauer Angabe einer verläßlichen, erprobten Durchführungsart, sowie der Nachweisgrenze der Elemente. Alle Reaktionen werden in einem Tropfen (0.03 cm^3) unter dem Mikroskope durchgeführt, die entstehenden Fällungen nach ihrer Form, Gestalt und Farbe genau beschrieben und durch 48 Mikro-Photographien dargestellt. Die angegebenen Nachweisgrenzen gelten für den Fall, in welchem das gesuchte Element allein im Tropfen vorliegt. Stö-

rungen durch andere, gleichzeitig anwesende Elemente, sowie die dadurch bedingte Veränderung der Nachweisgrenzen werden überall genau angegeben.

Prinzipiell ist bemerkenswert, daß bei allen diesen gründlich untersuchten Reaktionen, immer das Mikroskop verwendet wird. Im Vorworte weist Prof. Böttger darauf hin, daß dieses ausgezeichnete Hilfsmittel der Mikrochemie praktisch nicht immer in dem Ausmaße Verwendung findet, als seiner Bedeutung zukommt. Entscheidend darf nicht die Überlegung sein, ob man im Einzelfalle auch ohne Mikroskop auskommen kann, sondern ob mit dem Mikroskope mehr geleistet werden kann oder nicht.

Dieses Büchlein entspricht ganz den Wünschen des Mikrochemikers, da es auf kleinem Raum viel Wissenswertes und Nützliches bringt und alles, was beschrieben wurde, auf gründlicher experimenteller Arbeit basiert. Das Büchlein ist auch aktuell, denn die Forderungen der Mikrochemiker nach eindeutigen, den Analytiker selbst mit voller Gewißheit überzeugenden Mikroreaktionen besteht heute noch ebenso, wie in den Anfangszeiten der Mikrochemie. Wenn der Referent zur Ausgestaltung dieses Büchleins, dem der beste Erfolg zu wünschen ist, einen Vorschlag machen darf, so ginge dieser dahin, die Mikrophotographien farbig zu bringen, was bei der hohen Entwicklung, welche die Farbenphotographie in den letzten Jahren genommen hat, keine Schwierigkeiten bieten kann.

A. Friedrich, Wien.

Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. Mit 38 Tabellen und 89 Abbildungen. VIII, 267 S. 8°. Verlag Chemie, Berlin, 1937. Preis RM 3.60 (für Mitglieder des Vereines Deutscher Chemiker bzw. gesenkter Auslandpreis RM 2.70).

Es war ein glücklicher Gedanke des Verlages Chemie, einzelne Aufsätze von Fachspezialisten aus der Zeitschrift „Angewandte Chemie" über moderne physikalisch-chemische Untersuchungsverfahren als Sonderdruck erscheinen zu lassen. Besonders für den Mikrochemiker sind manche von diesen Methoden in letzter Zeit zu großer Bedeutung gelangt. Der Aufsatz von Brill und Halle bringt die „Anwendung röntgenographischer Methoden auf chemische Probleme", wobei hier auf die Darstellung der Faserdiagramme der Zellulose und Gerüsteiweiße sowie auf die röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung mittels des Drehkristallverfahrens hingewiesen sei. G. Schmid behandelt „Ultraschall und chemische Wirkung", G. Hesse die „Chromatographische Analyse und ihre Anwendung". Letztere Methode, die auf der verschiedenen Adsorption auch chemisch verwandter Stoffe durch Aluminiumoxyd beruht, gestattet auch quantitative Mikrobestimmungen von Naturfarbstoffen (Carotinoide, Chlorophylle, Anthocyane). Die „Anorganische Chromatographie" wird in zwei gesonderten Aufsätzen von G. M. Schwab mit Jockers und Dattler geschildert und dabei auch Versuche zur Trennung von Kationen und Anionen erwähnt. Über den „Ramaneffekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie" gibt A. Dadieu eine für den Chemiker sehr anschauliche Darstellung, wobei nur die Nachweismöglichkeit analytisch sonst schwer faßbarer Stoffgemische (z. B. Trennung von Isomeren bzw. von Motortreibstoffen) erwähnt werden soll. Die „Bestimmung des dielektrischen Verlustes als physikalisch-chemische Unter-

suchungsmethode" behandeln ROHDE, WULFF und SCHWINDT. Im folgenden Aufsatz geben G. SCHEIBE und A. RIVAS „Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse, verwendbar auch als Mikromethode" bekannt, nachher bringen BADUM und LEILICH „Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse". Über „Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode im Laboratorium" berichten WINKEL und PROSKE, während MAASSEN die „Anwendung des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium zur quantitativen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stählen" in einer genauen Arbeitsvorschrift behandelt. Die „Lichtelektrische Photometrie" mit kritischer Besprechung der Photozellen stellt ein Aufsatz von G. KORTÜM dar. Der letzte Aufsatz von JUZA und LANGHEIM gilt der „Kolorimetrie mit kolloiden Lösungen". An der Bestimmung des Ni mit Diacetyldioxim, des Cu als Ferrocyanid und des Cd als Sulfid unter Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid wird die Brauchbarkeit der Methodik gezeigt und die Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes erwiesen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese preiswerte Aufsatzsammlung einen sehr guten Überblick über die neuesten physikalischen Methoden im chemischen Laboratorium gibt und auch für den Mikrochemiker wertvolle Hinweise für seine verwandte Arbeitstechnik enthält.

W. REIF, Wien.

Outlines of Methods of Chemical Analysis. Von G. E. F. LUNDELL, Chief Chemist des National Bureau of Standards, und J. I. HOFFMAN, Chemist des National Bureau of Standards. XII und 250 Seiten, 115 Tabellen, 8°, Verlagsbuchhandlung von John Wiley and Sons, Inc., New York (Chapman and Hall, London) 1938. Preis gebunden $ 3.00.

Die Umrisse der Methoden der chemischen Analyse von LUNDELL und HOFFMAN bieten eine in Inhalt und Behandlung des Stoffes einzigartige Übersicht über das Gebiet der anorganischen chemischen Analyse. Der Entwurf zeugt von dem Fernblick, die Durchführung von der ausgedehnten Erfahrung zweier Fachleute ersten Ranges. Die Hauptziele werden von den Verfassern wie folgend kurz zusammengefaßt: Das Buch soll 1. den Analytikern über das Verhalten **aller** Elemente in den wichtigeren in der chemischen Analyse benutzten Reaktionen Auskunft geben; 2. die Suche nach Reagenzien von größerem Auswahlvermögen anregen; 3. zur Sinnesänderung jener Chemiker beitragen, die die Probleme der analytischen Chemie gering schätzen; und 4. Nichtchemiker in die verwickelte Natur und die Schwierigkeiten analytischer Aufgaben einweihen.

Aus der Fülle des Stoffes seien die folgenden Kapitel herausgegriffen: Zusammensetzung von Mineralien, Gesteinen, Erzen, keramischen Materialien, Metallen und Legierungen; Probenahme; Auflösung der Probe und dabei eintretende Verluste; der klassische Trennungsgang; Abscheidung durch Digestion mit HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ und HNO_3; Fällung mit H_2S, NH_3, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2HPO_4$; Elemente, die im klassischen Trennungsgang nicht erfaßt werden; die Abtrennung der Alkaligruppe; die Analyse der H_2S-Gruppe und der Ammoniumhydroxydgruppe; die basische Acetattrennung; Fällung mit ZnO: Fällung mit H_3PO_4 in stark saurer Lösung; Elektrolyse mit der Quecksilberkathode; Trennungen durch Extraktion mit Äther; gravimetrische Bestimmungen

mit anorganischen und organischen Reagenzien; Titrationsverfahren; elektrolytische Fällungen; kolorimetrische Bestimmungsverfahren; spektroskopische Verfahren; Schemen für die Analyse von Kalkstein, Gußeisen-Email, Stahl, Messing, Neusilber, Bronze und Phosphorbronze-Lagermetall, und für die Bestimmung der Alakalien in Feldspat und des Al_2O_3 in Bauxit; die Auswertung der Analysenzahlen, Genauigkeit und Präzision, Resultate verschiedener Analytiker; Abwägung der Resultate; die Normalproben des National Bureau of Standards.

Das Werk beschäftigt sich, wie aus der obigen Aufzählung hervorgeht, wesentlich mit den praktischen Aufgaben der chemischen Analyse. Ohne auf die Einzelheiten der Arbeitsvorschriften einzugehen, wird das Verhalten aller Elemente im Rahmen der wichtigsten Trennungs- und Bestimmungsverfahren besprochen. Die experimentellen Befunde sind in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. Den Tabellen ist eine geistreich gewählte Form des (lang-) periodischen Systems der Elemente zugrunde gelegt. Die im gegebenen Falle beispielsweise quantitativ gefällten Elemente, teilweise gefällten Elemente, Elemente mit wechselndem Verhalten, bezw. störenden Elemente sind durch verschiedenartig und kennzeichnende Einrahmung in Gruppen zusammengefaßt. Die Vorzüge einer derartigen Darstellungsweise sind offenkundig. Die Beziehungen in dem Verhalten der Elemente werden in logischer Weise derart zum Ausdruck gebracht, daß der Leser zur Spekulation über weitere Möglichkeiten angeregt wird. Mit Dr. LUNDELL's eigenen Worten, die „ständige Rückbeziehung auf das periodische System, das die Elemente in ihrer Stellung zu ihren Nachbarn zeigt, verdrängt die spießbürgerliche Beschränkung auf die herkömmlichen „häufigeren" Elemente zugunsten einer kosmopolitischen Einstellung, die den heute nimmer „seltenen" Elementen die ihnen gebührende Beachtung einräumt. Daß die einheitliche und systematisch geordnete Zusammenfassung von Tatsachen sich dem Gedächtnisse leicht einprägt, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Für die Mikrochemiker sind die Kapitel über spektroskopische und kolorimetrische Methoden von besonders unmittelbarem Interesse, da jene Gebiete aufgezeigt werden, in denen die Leistungsfähigkeit dieser Methoden gering ist und daher die Ausbildung mikrochemischer Methoden besonders wertvoll erscheint. Das Interesse der Mikrochmiker an der systematischen Darstellung des Auftretens „seltener" Elemente braucht kaum hervorgehoben zu werden, da die Mikrochemie aller Voraussicht nach berufen erscheint, eine wichtige Rolle auf dem Gebiete der Spurensuche zu spielen.

Das eingehende Studium des besprochenen Buches ist wegen der Fülle wertvoller Information jedem Analytiker wärmstens empfohlen. In der Lehre der analytischen Chemie wird man es leicht finden, unter Benutzung dieses Buches ein dem Stande der Wissenschaft und den Anforderungen der modernen Industrie entsprechendes Niveau zu erreichen. B. PICHLER, New York.

Einführung in das chemische Praktikum für Studierende der Chemie, Hüttenkunde und des höheren Lehramts (Oberstufe). Von Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. OTTO RUFF, Direktor des anorg.-chem. Instituts der Technischen Hochschule zu Breslau. Mit 9 Abbildungen. 2. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis kart. RM 4.40.

Abweichend von der üblichen, in den meisten Praktikumsanleitungen befolgten Art der Darstellung des Stoffgebietes der anorganisch-analytischen Chemie wählt Verfasser einen neuen Weg, der die Beobachtung chemischer Versuche mit Fragen an den Experimentierenden verknüpft. Es wird in diesem Werk kein fertiges Wissen geboten, keine chemischen Gleichungen erscheinen hier. Zuerst wird ein Versuch kurz beschrieben und dabei durch fortwährende Fragestellungen einerseits die Beobachtungsgabe des Experimentierenden angeregt und dieser anderseits aufgefordert, sich vorerst in einem anorganischen oder analytischen Lehrbuch die theoretischen Grundlagen des Versuches zu erarbeiten, bevor er im Laboratorium praktisch den Versuch ausführt. Nach größeren Abschnitten folgen einige stöchiometrische Rechenaufgaben, am Schlusse ist ein Analysengang für Kationen und Anionen zweckmäßig zusammengestellt. Besonders zwei Gesichtspunkte, die in diesem Büchlein eingehalten sind, zeigen von dem hervorragenden pädagogischen Geschick des Verfassers: erstens die strenge Gliederung der Versuche nach dem periodischen System der Elemente und zweitens die Art der Ausführung der Versuche mit kleinsten, geradezu mikrochemischen Mengen (feste Stoffe werden nur milligramm- oder messerspitzenweise verwendet, Flüssigkeiten tropfenweise). Gerade letzteres ist bei Anfängern im Praktikum sehr wichtig, sie verfallen ja meist in den Fehler, zu große Mengen von Proben für Nachweisreaktionen zu verwenden. Auf nähere Einzelheiten bei der 2. Auflage einzugehen, erübrigt sich wohl, der Verfasser hat uns ein Meisterwerk gegeben, das auf bloß 86 Seiten einen großen Stoff so gründlich durcharbeitet, daß nicht nur der Anfänger, sondern auch Studierende höhere Semester oder Chemielehrer daraus Nutzen ziehen werden.

W. Reif, Wien.

VARIA.

Privatdozent Dr. Arnulf Soltys †. Am 19. Januar 1938 ist A. SOLTYS, ein langjähriger Mitarbeiter und Assistent PREGL's an der Klinik in Heidelberg an den Folgen einer Lungenentzündung gestorben. — Schon im Jahre 1922 kam SOLTYS als Student der Chemie zu PREGL an das medizinisch-chemische Institut der Universität in Graz, führte dort seine Dissertation aus und wurde in kurzer Zeit Mitarbeiter PREGL's bei dessen mikroanalytischen Arbeiten. Als erste Arbeit wurde die Acetylbestimmung veröffentlicht. Das SOLTYS eigene, besondere experimentelle Geschick führte ihn zur Ausarbeitung einer ganzen Reihe von wertvollen Apparaten und Hilfsmitteln, die auch bei der Durchführung von Forschungen zur Aufklärung von Naturstoffen praktisch erprobt wurden. Erwähnt sei der Mikrosublimationsapparat, verschiedene Geräte und Behelfe zur präparativen Behandlung kleiner Substanzmengen, die Methode der Molekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten nach Rast und verschiedene Verbesserungen auf dem Gebiete der Mikroelementaranalyse. Den Höhepunkt seiner mikroanalytischen Tätigkeit erreichte SOLTYS mit der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes, die, ein vielseitig bearbeitetes Problem, von ihm zu einer exakten Methode vervollkommnet wurde, deren Bedeutung über die Analytik hinausreicht und der Konstitutionschemie weitgehende Aufklärung zu bieten vermag. — Eine große Zahl von Chemikern aus der ganzen Welt hatte bei den Kursen am Grazer medizinisch-chemischen Institut Gelegenheit, SOLTYS als Mikroanalytiker kennenzulernen und werden sich auch in Dankbarkeit seiner umsichtigen Führung erinnern.

SOLTYS betätigte sich jedoch nicht nur als Mikroanalytiker. Schon in seiner Doktorarbeit begann er sich mit der Aufklärung der chemischen Konstitution von Naturstoffen zu befassen, eine Arbeitsrichtung, die er in den letzten Jahren erfolgreich pflegte. Dank der Zuerkennung eines Rockefellerstipendiums war es ihm im Jahre 1931 möglich, ein Jahr lang bei BARGER in Edinbourgh über Mutterkornalkaloide zu arbeiten, wobei ihm seine mikroanalytische Ausbildung sehr zu statten kam. Die schwierige Beschaffung und Kostspieligkeit der Ausgangsstoffe zwang ihn, alle Versuche mit kleinsten Mengen anzustellen und hiefür eigene Methoden zu ersinnen und Apparate zu bauen, die dann bei den Fachgenossen großen Anklang fanden. Mit großem Erfolg arbeitete er auch über die Konstitution des Solanins. Von besonderer Bedeutung ist jedoch seine letzte Arbeit über den Erregungsstoff der Mimosoideen. Um darüber zu berichten, war er im Dezember vorigen Jahres von der chemischen Gesellschaft in Heidelberg zu einem Vortrag eingeladen worden. Dort hat an der Schwelle zu einem neuen, erweiterten Pflichtenkreis eine tückische Krankheit seinem Leben ein Ende gesetzt.

Dr. H. Bode, Kiel, erhielt die Dozentur für das Fach anorganische Chemie in der philosophischen Fakultät der Universität Kiel.

Prof. Dr. G. F. Hüttig, Deutsche Technische Hochschule, Prag, wurde in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten auf zahlreichen Gebieten der speziellen und allgemeinen Chemie, insbesondere seiner bedeutenden Forschertätigkeit über Oxyhydrate und Hydroxyde zum ordentlichen Mitglied der Kaiserlich-Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Prof. Dr. P. Karrer, Zürich, und **Prof. W. N. Haworth,** Birmingham, wurden mit dem diesjährigen Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Dr. habil. W. Krauß wurde die Dozentur für Chemie an der Universität Berlin übertragen.

Prof. Dr. Richard Kuhn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Chemie in Heidelberg, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften ernannt.

Dr. F. Micheel, nichtbeamteter Professor in Münster, wurde zum ordentlichen Professor für organische Chemie in der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster i. W. ernannt.

Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Mittasch, Heidelberg, wurde in Anerkennung seiner hervorragenden Forschungen über Katalysatoren zum Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften und der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Prof. Dr. H. Rath, Reutlingen, wurde beauftragt, in der Abteilung Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart eine Vorlesung über die chemische Technologie der Gespinstfaser zu halten.

Dr. W. Röhrs, Berlin, erhielt den Auftrag, eine Vorlesung über Chemie der Kunststoffe an der Technischen Hochschule Berlin zu halten.

Prof. Dr. C. A. Rojahn, Halle a. d. Saale, ist als Nachfolger des emerit. Prof. Dr. E. Rupp ausersehen und mit Wirkung vom 1. Januar 1938 zum Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Universität Breslau ernannt worden.

Prof. Dr. W. A. Roth, o. Professor der physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule zu Braunschweig, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften ernannt.

Dr. sc. nat. habil. H. Stamm, Halle, erhielt die Dozentur für anorganische Chemie in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle.

Phil. Dr. et Pharm. Mr. Jan Stanislav Štěrba-Böhm, o. Professor der anorganischen Chemie an der Karls-Universität in Prag, ist am 1. Januar 1938 im 63. Lebensjahr gestorben.

Das Reichstreffen der Deutschen Chemiker (51. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker) findet vom 7. bis 11. Juni 1938 in Bayreuth statt.